



**David Augusto  
Valente Pinho**

**Condutividade térmica do grafeno suspenso e em  
diferentes substratos**







**David Augusto  
Valente Pinho**

## **Condutividade térmica do grafeno suspenso e em diferentes substratos**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria do Rosário Pimenta Correia, Professora Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e coorientação do Doutor Vitor Brás de Sequeira Amaral, Professor Catedrático do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Este trabalho foi apoiado pelo projeto RECI/CTM-CER/0336/2012 cofinanciado pelo FEDER, através do Eixo I do Programa Operacional Fatores de Competitividade (POFC) do QREN, referência COMPETE: FCOMP-01-0124-FEDER-027465, (Heat@UA) e desenvolvido no âmbito do projeto CICECO – Instituto de Materiais de Aveiro, POCI-01-0145-FEDER-007679 (Ref<sup>a</sup>. FCT UID/CTM/50011/2013) e I3N – Instituto de Nanoestruturas, Nanomodelação e Nanofabricação (Ref<sup>a</sup>. FCT UID/CTM/50025/2013), financiado por fundos nacionais através da FCT/MEC e quando aplicável cofinanciado pelo FEDER, no âmbito do Acordo de Parceria PT2020.



Fundação para a Ciência e a Tecnologia  
MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR



PORTUGAL  
2020



PROGRAMA OPERACIONAL COMPETITIVIDADE E INTERNACIONALIZAÇÃO



UNIÃO EUROPEIA  
Fundo Europeu  
de Desenvolvimento Regional



universidade de aveiro  
theoria poiesis praxis



Dedico este trabalho aos meus pais por tudo que sempre fizeram por mim. Sem eles não seria possível.



**o júri**

presidente

Prof. Doutor Leonel Marques Vitorino Joaquim  
Professor auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

arguente

Prof. Doutor João Pedro dos Santos Hall Agorrete de Alpuim  
Professor auxiliar do Departamento de Física da Universidade do Minho  
Investigador associado do INL - International Iberian Nanotechnology Laboratory

orientadora

Prof.<sup>a</sup> Doutora Maria do Rosário Pimenta Correia  
Professora auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro



## **agradecimentos**

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Professora Doutora Rosário Correia por todo o seu apoio, interesse, dedicação e amizade não só durante a realização desta dissertação mas também ao longo do meu percurso académico. Agradeço, de igual modo, ao Professor Doutor Vitor Amaral pela sua disponibilidade e em ter aceitado com grande entusiasmo a coorientação deste trabalho. Por, além de partilharem a sua ampla capacidade científica, demonstrarem grande motivação no sucesso deste trabalho, o meu muito obrigado.

À Maria João Pereira por toda a ajuda e disponibilidade para as medições de microscopia de varrimento térmico, assim como pela confiança depositada em mim para a realização das medições de forma autónoma. Agradeço também ao João Amaral a motivação e sugestões dadas durante os períodos das medições no laboratório de análises térmicas.

Ao António José Fernandes pela sua boa disposição e disponibilidade em ajudar nos pequenos contratempos por vezes encontrados no laboratório de Raman. E, em conjunto com o Alexandre Carvalho, permitirem a análise por SEM das amostras.

Aos meus amigos dentro e fora do Departamento de Física por todos os bons momentos e companheirismo ao longo dos anos.

Agradeço à minha namorada pelo afeto e pelo apoio, incentivo e confiança nos bons e maus momentos e por me aturar a falar sobre grafeno. À minha irmã e ao meu cunhado por estarem sempre presentes em todos os bons e maus momentos e pelas palavras de incentivo e encorajamento que sempre souberam dar. Aos meus avós por estarem sempre interessados no meu bem estar pessoal e académico. Aos meus pais, por permitirem que eu tivesse a oportunidade de tirar um curso superior, por estarem sempre presentes e acreditarem em mim e, acima de tudo, por serem exemplos na minha vida.





**palavras-chave**

grafeno, propriedades térmicas, condutividade térmica, espectroscopia de Raman, microscopia de varrimento térmico

**resumo**

Nesta dissertação é feito o estudo das propriedades térmicas do grafeno suspenso e sobre substratos de ouro, SiO<sub>2</sub>/Si e quartzo recorrendo à técnica de termometria optotérmica de Raman e à microscopia de varrimento térmico. A caracterização por microscopia de varrimento térmico a nível topográfico revelou a presença de grafeno com boa cobertura em todas as amostras e permitiu identificar enrugamentos do grafeno sobre o ouro. Quanto ao contraste de condutividade térmica, o grafeno suspenso exibiu um contraste superior relativamente ao grafeno sobre substratos. Em particular, nos casos dos substratos de SiO<sub>2</sub>/Si e quartzo não foi obtido contraste térmico exceto nas zonas de rutura do filme, apontando para um bom acoplamento do grafeno ao substrato.

O estudo por espectroscopia de Raman no regime de potências de incidências baixas, permitiu a quantificação do desvio da frequência da banda G (ou 2D) do espectro de Raman do grafeno em função da temperatura. Desta análise determinou-se o coeficiente térmico linear, parâmetro fundamental ao cálculo da condutividade térmica do grafeno suspenso e sobre o ouro. Os valores obtidos para condutividade térmica do grafeno suspenso estão em concordância com o reportado na literatura até ao momento de realização deste trabalho, tendo sido obtido  $\sim 3500 \pm 650 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  a 310 K para o grafeno suspenso, e  $\sim 1200 \pm 280 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  a 300 K para o grafeno sobre substrato de ouro. No grafeno suspenso e sobre o ouro, o estudo com a potência incidente (0,1 a 4,4 mW) revelou ter um comportamento linear na variação da frequência da banda G (e 2D) em toda a gama de potências. O mesmo não se verificou para o grafeno suportado em substratos de SiO<sub>2</sub>/Si e quartzo, onde se obteve um comportamento exponencial, indicando uma forte interação com o substrato que se traduziu num aumento significativo da temperatura local.



**keywords**

graphene, thermal properties, thermal conductivity, Raman spectroscopy, scanning thermal microscopy

**abstract**

In this dissertation the thermal properties of suspended and supported graphene on top of gold, SiO<sub>2</sub>/Si and quartz substrates are studied using the optothermal Raman thermometry technique and scanning thermal microscopy. The topography characterization by scanning thermal microscopy displayed the presence of graphene with good coverage in all samples and allowed to identify graphene wrinkles over the gold substrate. Regarding the thermal conductivity contrast, the suspended graphene showcased a superior contrast relative to the graphene on top of substrates. In particular, in the case of SiO<sub>2</sub>/Si and quartz substrates no thermal contrast was obtained except in the rupture areas of the film, pointing to a good coupling between graphene and the substrate.

The study by Raman spectroscopy in the regime of low incidence powers, allowed the quantification of the frequency shift of the G (or 2D) band of the Raman spectrum of graphene as a function of temperature. From this analysis the linear thermal coefficient was determined, which is fundamental to the calculation of the thermal conductivity of suspended graphene and graphene on top of gold. The obtained thermal conductivity values of suspended graphene of  $\sim 3500 \pm 650 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  at 310 K, and  $\sim 1200 \pm 280 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  at 300 K for graphene supported by gold are in agreement with those reported by the literature until the moment of accomplishment of this thesis. In suspended graphene and graphene on top of gold, the study with incident power (0.1 to 4.4 mW) of the G (and 2D) band frequency was shown to have a linear behavior over the entire power range. The same was not true for the graphene supported on substrates of SiO<sub>2</sub>/Si and quartz, where an exponential behavior was obtained, indicating a strong interaction with the substrate that resulted in a significant increase of the local temperature.



# Índice

<b>Índice</b>	<b>i</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>iii</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>vii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Grafeno</b>	<b>3</b>
2.1 Estrutura . . . . .	3
2.2 Propriedades . . . . .	4
2.3 Aplicações . . . . .	5
<b>3 Propriedades Térmicas do Grafeno</b>	<b>7</b>
3.1 Estrutura dos Fonões no Grafeno . . . . .	7
3.2 Fundamentos Transporte Térmico . . . . .	8
3.2.1 Livre Percurso Médio . . . . .	9
3.2.2 Condutância Térmica Balística . . . . .	10
3.3 Métodos Experimentais . . . . .	10
3.4 Condutividade Térmica Intrínseca do Grafeno . . . . .	12
3.5 Condutividade Térmica Extrínseca do Grafeno . . . . .	13
3.5.1 Efeito dos Isótopos . . . . .	13
3.5.2 Efeito dos Defeitos Estruturais . . . . .	15
3.5.3 Efeito do Substrato em Grafeno Suportado . . . . .	15
3.5.4 Efeito do Tamanho e Dispersão de Fronteira . . . . .	16
<b>4 Técnicas de Caracterização</b>	<b>18</b>
4.1 Espetroscopia de Raman . . . . .	18
4.1.1 Fundamentos Teóricos da Dispersão Raman . . . . .	18
4.1.2 Espetroscopia de Raman no Grafeno . . . . .	19
4.1.3 Dependência com a Temperatura . . . . .	22
4.2 Microscopia de Varrimento Térmico . . . . .	23
4.2.1 Modos de Operação . . . . .	23
<b>5 Métodos Experimentais</b>	<b>25</b>
5.1 Descrição das Amostras . . . . .	25
5.2 Caracterização Experimental . . . . .	26
5.2.1 Espetroscopia de Raman . . . . .	26
5.2.2 Microscopia de Varrimento Térmico . . . . .	26
<b>6 Resultados e Discussão</b>	<b>28</b>
6.1 Microscopia de Varrimento Térmico . . . . .	28
6.1.1 Grafeno Suspenso . . . . .	28
6.1.2 Grafeno sobre Ouro . . . . .	31
6.1.3 Grafeno sobre SiO <sub>2</sub> /Si . . . . .	34
6.1.4 Grafeno sobre Quartzo . . . . .	36
6.2 Espetroscopia de Raman . . . . .	37
6.2.1 Grafeno Suspenso . . . . .	37
6.2.2 Grafeno suportado em Ouro . . . . .	39
6.2.3 Grafeno suportado em SiO <sub>2</sub> /Si . . . . .	40
6.2.4 Grafeno suportado em Quartzo . . . . .	42
6.3 Influência do Substrato no Comportamento Térmico . . . . .	43
6.4 Determinação da Condutividade Térmica do Grafeno . . . . .	44

<b>7 Conclusões</b>	<b>46</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>47</b>

# Lista de Figuras

2.1	O grafeno constitui a base estrutural dos alótropos de carbono: molécula de C <sub>60</sub> fulereno (esquerda), nanotubo de carbono (centro), grafite (direita). Adaptado de [4]. . . . .	3
2.2	(A) Estrutura cristalina constituída por 2 átomos não equivalentes <b>A</b> e <b>B</b> por célula unitária formando duas sub-redes triangulares deslocadas de $a$ ( $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ são os vetores primitivos, e $\delta_i$ , $i = 1, 2, 3$ são os vetores dos vizinhos próximos). (B) Espaço recíproco com a correspondente primeira zona de Brillouin ( $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$ são os vetores primitivos da rede recíproca). $\Gamma$ <b>M</b> <b>K</b> <b>K'</b> pontos de alta simetria da primeira ZB. Cones de Dirac situados nos pontos <b>K</b> e <b>K'</b> . Adaptado de [2]. . . . .	4
2.3	Relações de dispersão do grafeno a três e duas dimensões. À esquerda, a relação de dispersão 3D com a primeira ZB representada pelo hexágono vermelho. Ampliação na dispersão linear nos pontos <b>K</b> e <b>K'</b> (cones de Dirac). À direita, a relação de dispersão 2D ao longo dos pontos de maior simetria $\Gamma$ <b>M</b> <b>K</b> $\Gamma$ . Gráficos reproduzidos das relações em [16, 17] pelo método de <i>tight binding</i> de acordo com os vizinhos próximos. . . . .	5
3.1	(A) Relação de dispersão dos fonões no grafeno. (B) Condutância térmica balística por unidade de área transversal, $K^{\text{ball}}/A$ , do grafeno em função da temperatura $T$ . Extraído de [66]. . . . .	7
3.2	(A) Esquematização da configuração da técnica de termometria optotérmica de Raman. Adaptado de [43]. (B) Esquema da técnica de termometria optotérmica de Raman com a adição de um medidor de potência para a medição da transmitância ótica. Adaptado de [44]. . . . .	11
3.3	Espectro de Raman, medido à temperatura ambiente, de grafeno de boa qualidade cristalina com a identificação das bandas principais. . . . .	11
3.4	(A) Resultados experimentais de $\kappa$ em função de $T$ em várias fases de carbono. (B) Condutância térmica por unidade de área transversal, $K/A = \kappa/L$ , convertida dos dados em (A), comparada com o limite balístico teórico do grafeno (linha a cheio). Extraído de [66]. . . . .	12
3.5	(A) Condutividade térmica de grafeno suspenso em função da temperatura para diferentes concentrações de <sup>13</sup> C (0,01%, 1,1% (abundância natural), 50% e 99,2%). Adaptado de [49]. (B) Dispersão dos fonões e (C) $K^{\text{ball}}/A$ em função da temperatura, ambos para grafeno isotopicamente puro de <sup>12</sup> C (linha azul a cheio) e <sup>13</sup> C (linha a tracejado vermelha) respetivamente. Adaptado de [66]. . . . .	14
3.6	(A) Condutividade térmica em função da temperatura para GNRs suportados em SiO <sub>2</sub> [36, 55]. (B) Condutância térmica por unidade de área transversal ( $K/A$ ) para as amostras de (A). (C) Condutividade térmica em função de $L$ . Diminuição de $\kappa$ para valores menores de $L$ ( $W \gg \lambda$ ), comparados com o limite balístico para várias temperaturas. Linhas a cheio obtidas através da equação 3.4. (D) Condutividade térmica em função de $W$ para GNRs de $L \sim 260$ nm. Adaptado de [66]. . . . .	17
4.1	(A) Esquema dos deslocamentos atômicos para as quatro representações E <sub>2g</sub> , B <sub>2g</sub> , E <sub>1u</sub> , A <sub>2u</sub> do grupo pontual D <sub>6h</sub> para o ponto de simetria $\Gamma$ . (B) Deslocamentos atômicos para o modo radial A <sub>1'</sub> pertencente ao grupo pontual D <sub>3h</sub> no ponto <b>K</b> . Adaptado de [13].	20
4.2	À esquerda, espectro de Raman de grafeno cristalino (cima) e de grafeno com elevada concentração de defeitos (baixo). Adaptado de [13]. À direita, processos de dispersão Raman que dão origem às bandas G, 2D, D' e D. Adaptado de [79]. . . . .	20
4.3	(A) Dependência com a temperatura do desvio da banda G. Adaptado de [12]. (B) Desvio das bandas G e 2D em função da temperatura. Adaptado de [81]. . . . .	22
5.1	(A) Fotografia da grelha TEM onde está depositado o grafeno suspenso. Extraída de [86]. (B) Imagem SEM da grelha TEM onde está depositado o grafeno suspenso. .	25
5.2	Grafeno suspenso sobre grelha TEM observado ao microscópio ótico com ampliações de 10× (A), 50× (B) e 100× (C). . . . .	25

5.3	Esquema do espectrómetro (Jobin Yvon HR800) de Raman utilizado. Rede de Difração representada pela letra <b>G</b> e as fendas pela letra <b>S</b> . . . . .	26
5.4	( <b>A</b> ) Microscópio de varrimento térmico PARK SYSTEMS XE7. ( <b>B</b> ) Esquema do funcionamento do microscópio de varrimento térmico no qual o elemento resistivo na forma de “V” é instalado na ponta do <i>cantilever</i> . A distância entre a ponta e a amostra é monitorizada pelo sistema AFM convencional e forma uma das partes do sistema que devolve o <i>feedback</i> topográfico da amostra. O circuito de <i>feedback</i> térmico é controlado pela ponte de Wheatstone que ajusta e equilibra a diferença de potencial da ponte de modo a medir o contraste de condutividade térmica. ( <b>C</b> ) Imagem SEM do <i>cantilever</i> e da ponta térmica ilustrando os painéis de NiCr/Au. ( <b>D</b> ) Ampliação da imagem em (C) pormenorizada na ponta térmica e nos seus contactos de NiCr/Pd. ( <b>E</b> ) Esquema detalhado dos materiais constituintes da ponta térmica e respectivas resistências. Adaptado de [85]. . . . .	27
6.1	( <b>A</b> ) Imagem ao microscópio ótico do grafeno sobre a grelha TEM. ( <b>B</b> ) Imagem SEM de (A). ( <b>D</b> ) Imagem SEM da zona C ilustrando os estados de cobertura do grafeno. .	28
6.2	( <b>A</b> ) Topografia e ( <b>B</b> ) contraste de condutividade térmica do grafeno suspenso. . . . .	29
6.3	Perspetiva tridimensional da topografia ( <b>A</b> ) e contraste de condutividade térmica ( <b>B</b> ) obtidas da Figura 6.2(A) e (B) respetivamente. . . . .	29
6.4	Ampliação no furo do canto inferior direito da Figura 6.2 onde ( <b>A</b> ) corresponde à topografia e ( <b>B</b> ) ao contraste de condutividade térmica do grafeno suspenso. . . . .	29
6.5	Perspetiva tridimensional da topografia ( <b>A</b> ) e contraste de condutividade térmica ( <b>B</b> ) obtidas da Figura 6.4(A) e (B) respetivamente. . . . .	30
6.6	Ampliação no furo do canto superior direito da Figura 6.2 onde ( <b>A</b> ) corresponde à topografia e ( <b>B</b> ) ao contraste de condutividade térmica do grafeno suspenso. . . . .	30
6.7	Perspetiva tridimensional da topografia ( <b>A</b> ) e contraste de condutividade térmica ( <b>B</b> ) obtidas da Figura 6.6(A) e (B) respetivamente. . . . .	31
6.8	( <b>A</b> ) e ( <b>B</b> ) Imagem ao microscópio ótico do grafeno sobre a grelha TEM. ( <b>C</b> ) Imagem SEM da grelha de ouro e da localização do grafeno sobre o ouro. . . . .	31
6.9	( <b>A</b> ) Topografia e ( <b>B</b> ) contraste de condutividade térmica do grafeno sobre ouro e na zona de interface entre a grelha de ouro e a grelha de carbono onde está depositado o grafeno suspenso. . . . .	32
6.10	Perspetiva tridimensional da topografia ( <b>A</b> ) e contraste de condutividade térmica ( <b>B</b> ) obtidas da Figura 6.9(A) e (B) respetivamente. . . . .	32
6.11	Ampliação na zona central da Figura 6.9 onde ( <b>A</b> ) corresponde à topografia e ( <b>B</b> ) ao contraste de condutividade térmica do grafeno sobre ouro. . . . .	33
6.12	Perspetiva tridimensional da topografia ( <b>A</b> ) e contraste de condutividade térmica ( <b>B</b> ) obtidas da Figura 6.11(A) e (B) respetivamente. . . . .	33
6.13	Perspetiva tridimensional da topografia ( <b>A</b> ) e contraste de condutividade térmica ( <b>B</b> ) obtidas da Figura 6.14(A) e (B) respetivamente. . . . .	33
6.14	Ampliação numa zona circular da Figura 6.11 onde ( <b>A</b> ) corresponde à topografia e ( <b>B</b> ) ao contraste de condutividade térmica do grafeno sobre ouro. . . . .	34
6.15	Perspetiva tridimensional da topografia ( <b>A</b> ) e contraste de condutividade térmica ( <b>B</b> ) obtidas da Figura 6.16(A) e (B) respetivamente. . . . .	34
6.16	( <b>A</b> ) Topografia e ( <b>B</b> ) contraste de condutividade térmica do grafeno sobre SiO <sub>2</sub> /Si. .	35
6.17	( <b>A</b> ) Topografia e ( <b>B</b> ) contraste de condutividade térmica do grafeno sobre SiO <sub>2</sub> /Si, na zona de interface e no substrato de SiO <sub>2</sub> /Si. . . . .	35
6.18	Perspetiva tridimensional da topografia ( <b>A</b> ) e do contraste de condutividade térmica ( <b>B</b> ) obtidas da Figura 6.17(A) e (B) respetivamente. . . . .	36
6.19	Perspetiva tridimensional da topografia ( <b>A</b> ) e do contraste de condutividade térmica ( <b>B</b> ) obtidas da Figura 6.20(A) e (B) respetivamente. . . . .	36
6.20	( <b>A</b> ) Topografia e ( <b>B</b> ) contraste de condutividade térmica do grafeno sobre quartzo. .	37
6.21	( <b>A</b> ) Espectros de Raman em função da temperatura do grafeno suspenso com a identificação das bandas G e 2D. ( <b>B</b> ) Ampliação na região espectral das bandas G e 2D de (A). . .	38
6.22	Desvio da frequência das bandas G e 2D em função da temperatura ( <b>A</b> ) e da potência absorvida ( <b>B</b> ) do grafeno suspenso. Respetivos declives e ordenadas na origem em (A) e (B). . . . .	38



6.23	(A) Larguras a meia altura e (B) áreas integradas em função da temperatura das bandas G e 2D do grafeno suspenso. . . . .	39
6.24	(A) Espetros de Raman em função da temperatura do grafeno sobre ouro com a identificação das bandas G e 2D. (B) Ampliação na região espectral das bandas G e 2D de (A). . . . .	39
6.25	Desvio da frequência das bandas G e 2D em função da temperatura (A) e da potência absorvida (B) do grafeno sobre ouro. Respetivos declives e ordenadas na origem em (A) e (B). . . . .	40
6.26	(A) Larguras a meia altura e (B) áreas integradas em função da temperatura das bandas G e 2D do grafeno sobre ouro. . . . .	40
6.27	(A) Espetros de Raman em função da temperatura do grafeno sobre SiO <sub>2</sub> /Si com a identificação das bandas G e 2D. (B) Ampliação na região espectral das bandas G e 2D de (A). . . . .	41
6.28	Desvio da frequência das bandas G e 2D em função da temperatura (A) e da potência absorvida (B) do grafeno sobre SiO <sub>2</sub> /Si. Respetivos declives e ordenadas na origem em (A) e (B). . . . .	41
6.29	(A) Larguras a meia altura e (B) áreas integradas em função da temperatura das bandas G e 2D do grafeno sobre SiO <sub>2</sub> /Si. . . . .	42
6.30	(A) Espetros de Raman em função da temperatura do grafeno sobre quartzo com a identificação das bandas G e 2D. (B) Ampliação na região espectral das bandas G e 2D de (A). . . . .	42
6.31	Desvio da frequência das bandas G e 2D em função da temperatura (A) e da potência absorvida (B) do grafeno sobre quartzo. Respetivos declives e ordenadas na origem em (A) e (B). . . . .	42
6.32	(A) Larguras a meia altura e (B) áreas integradas em função da temperatura das bandas G e 2D do grafeno sobre quartzo. . . . .	43



# Lista de Tabelas

4.1	Grupo espacial e grupos pontuais para os pontos de maior simetria da primeira ZB do grafeno [79]. . . . .	19
5.1	Especificações técnicas da ponta térmica do PARK SYSTEMS XE7. . . . .	27
6.1	Coefficientes de temperatura $\chi_G$ e $\chi_{2D}$ para as amostras de grafeno em estudo estimados experimentalmente. . . . .	44



# Capítulo 1

## Introdução

O estudo de materiais de carbono tem sido dos campos mais interessantes de investigação científica das últimas décadas e as aplicações destes materiais têm crescido desde a descoberta da grafite em 1789 pelo geólogo alemão Abraham Gottlob Werner [1]. O interesse nos sistemas de carbono surge da flexibilidade das suas ligações que conduzem a uma ampla variedade de propriedades físicas. Estas propriedades físicas são, em grande parte, o resultado da dimensionalidade destas estruturas [2]. O novo avanço na pesquisa do carbono surgiu com o aparecimento de novas formas de carbono, que contribuíram significativamente para o começo da nanotecnologia<sup>1</sup>. Às formas tridimensionais (3D) da grafite e do diamante, que seriam à data as únicas formas conhecidas de carbono cristalino, juntam-se as formas zero-dimensional (0D) – fulereno, uni-dimensional (1D) – nanotubo de carbono e bidimensional (2D) – grafeno, que constituem, atualmente, materiais de investigação de ponta devido à invulgaridade das suas propriedades físicas intrínsecas.

O grafeno é um semimetal alótropo do carbono que apresenta uma estrutura cristalina hexagonal bidimensional (2D) de uma única camada de átomos de carbono [4]. Este tipo de estrutura confere um conjunto de propriedades intrínsecas que tornam o grafeno um material de elevado interesse científico e tecnológico. Propriedades como a excelente condutividade elétrica e condutividade térmica, a transparência ótica, a grande resistência mecânica e flexibilidade, concedem uma ampla aplicabilidade em diferentes ramos tecnológicos tais como, ecrãs táteis, painéis e células solares, eletrónica flexível, detetores gasosos, transístores de alta velocidade entre outras potenciais aplicações [5].

A teoria do grafeno foi principiada por P. R. Wallace em 1947 quando pretendia estudar a estrutura eletrónica da grafite tomando como ponto de partida o grafeno [6]. Mais tarde em 2004 [3], A. K. Geim e K. S. Novoselov conseguem pela primeira vez isolar o grafeno da grafite, um feito julgado impossível. Posteriormente em 2010, Geim e Novoselov seriam galardoados com o prémio Nobel da Física pela identificação, isolamento, produção e caracterização de grafeno obtido intencionalmente pelo método de exfoliação mecânica [5].

A investigação na fase inicial no grafeno concentrou-se maioritariamente nas suas propriedades eletrónicas exóticas, como o efeito de Hall quântico anómalo, a elevada mobilidade dos eletrões e buracos à temperatura ambiente e, particularmente, o facto do comportamento dos portadores de carga ser análogo ao de fermiões de Dirac sem massa [2, 4]. O estudo das propriedades elétricas suscitam interesse na investigação das suas propriedades térmicas, tornando-se num tema bastante ativo após as primeiras medições da condutividade térmica do grafeno [7–11]. O grafeno torna-se, por conseguinte, um material promissor no desenvolvimento de dispositivos nos quais seja necessário gerir ou dissipar a energia térmica.

Esta dissertação é focada no estudo das propriedades térmicas do grafeno suspenso e em diferentes substratos. Foram examinadas três amostras de grafeno: (i) grafeno suspenso e suportado em substrato de ouro; (ii) grafeno sobre substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  e (iii) grafeno sobre substrato de quartzo. O estudo da condutividade térmica foi realizado por intermédio da técnica de termometria optotérmica de Raman, desenvolvida por Balandin *et al.* [11]. Esta técnica, que tem por base a espectroscopia de Raman, foi criada para o estudo específico do grafeno suspenso devido às bandas espectrais que caracterizam o seu espetro, contudo, e tanto quanto se sabe até ao momento desta dissertação, o estudo da condutividade térmica por meio desta técnica em grafeno suportado não é conhecido. O propósito deste estudo foi, portanto, verificar a influência do substrato nas propriedades térmicas do grafeno suportado comparativamente ao grafeno suspenso.

A técnica experimental adotada foi a espectroscopia de Raman que é uma técnica não destrutiva, rápida e de grande resolução usada para a caracterização de sistemas à base de carbono devido à sua assinatura singular no espetro de Raman [12, 13]. Efetivamente, a análise do espetro de Raman do grafeno permite o acesso a vários tipos de grandezas e propriedades físicas, tais como, informações estruturais, propriedades elétricas, grau de desordem, dopagem, espessura ou número de camadas,

---

<sup>1</sup>O conceito da nanotecnologia foi introduzido pela primeira vez pelo físico Richard Feynman na sua famosa palestra “There’s plenty of room at the bottom” em 1959 no Instituto de Tecnologia da Califórnia (Caltech).

interações elétron-elétron e elétron-fonão [13] e, particularmente, condutividade térmica. O estudo das propriedades físicas é permitido pela análise das bandas espectrais características, que, no caso do grafeno, são as bandas G e 2D [12, 13]. O estudo da variação da frequência da posição espectral das bandas referidas anteriormente com a temperatura permite estudar e compreender as ligações atômicas, como se processa a expansão térmica e calcular a condutividade térmica [13].

De modo a realizar uma análise mais extensiva do comportamento térmico, as amostras foram também analisadas por microscopia de varrimento térmico. Este tipo de microscopia permite obter informação da topografia da amostra associada a um contraste térmico, o qual permite extrair informação sobre a distribuição de energia térmica pela área da amostra.

Esta dissertação está dividida em 7 capítulos sendo a Introdução o primeiro. No capítulo 2 é feita uma abordagem às características do grafeno, onde são descritas a estrutura, as principais propriedades físicas e as suas aplicações. No capítulo 3 as propriedades térmicas do grafeno são analisadas com base nos resultados teóricos e experimentais reportados pela literatura. São examinados os princípios físicos envolvidos na condutividade térmica do grafeno com ênfase nos resultados obtidos experimentalmente. No capítulo 4 as técnicas de caracterização experimental utilizadas são descritas. O capítulo 5 é dedicado aos detalhes que compreendem a descrição das amostras, o seu crescimento e descrição do procedimento experimental. No capítulo 6 são analisados os resultados obtidos e a discussão dos mesmos e, por fim, no capítulo 7, são apresentadas as conclusões finais desta dissertação e sugestões para possíveis trabalhos futuros.

## Capítulo 2

# Grafeno

### 2.1 Estrutura

Grafeno é o nome atribuído a uma monocamada plana de átomos de carbono ligados entre si numa estrutura cristalina hexagonal bidimensional (2D). O grafeno constitui a base estrutural de outras formas alotrópicas do carbono, como ilustrado pelo diagrama da Figura 2.1. Uma camada de grafeno pode ser enrolada para formar (0D) fulerenos – molécula de  $C_{60}$ , envolto num (1D) nanotubo de carbono ou empilhado numa forma lamelar em (3D) grafite [4]. A grafite tem as camadas de grafeno separadas entre si por 0,335 nm e estão fracamente acopladas entre si pelas forças de van der Waals [2].

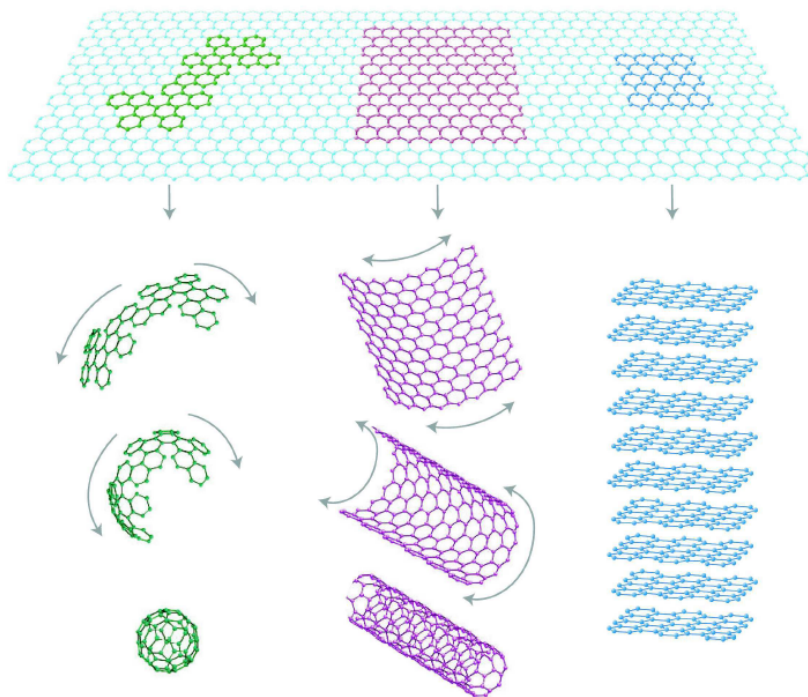


Figura 2.1: O grafeno constitui a base estrutural dos alótropos de carbono: molécula de  $C_{60}$  fulereno (esquerda), nanotubo de carbono (centro), grafite (direita). Adaptado de [4].

A estrutura 2D do grafeno apresenta um motivo biatómico com os átomos de carbono ligados entre si com hibridização  $sp^2$  entre uma orbital  $s$  e duas orbitais  $p$ , produzindo, por conseguinte, o famoso padrão de favos de mel (*honeycomb*). Este tipo de ligação resulta numa estrutura trigonal planar com a formação de uma ligação  $\sigma$  entre os átomos de carbono, os quais formam um ângulo de  $120^\circ$  e estão separados entre si por 1,42 Å. A banda  $\sigma$  é responsável pela robustez da estrutura cristalina em todos os alótropos que têm por base o grafeno, pois, devido ao princípio de exclusão de Pauli, as camadas encontram-se totalmente preenchidas. A orbital  $p$  pura, que é perpendicular à estrutura planar, liga-se covalentemente com os átomos de carbono vizinhos do cristal, formando assim a banda  $\pi$ . Dado que a orbital  $p$  tem um eletrão extra, a banda  $\pi$  do cristal é semipreenchida [2, 16].

A estrutura cristalina hexagonal do grafeno é construída por uma célula unitária que contém dois átomos de carbono não equivalentes<sup>1</sup> **A** e **B**. Cada um destes átomos forma uma sub-rede triangular

<sup>1</sup>A não equivalência dos átomos **A** e **B** advém das diferentes orientações das ligações de cada átomo de carbono, pois, cada um destes átomos dá origem a uma sub-rede, a sub-rede **A** e a sub-rede **B**.

deslocadas uma da outra de  $a$ , tal como ilustra a Figura 2.2(A). Os vetores primitivos  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ , segundo a Figura 2.2(A), são descritos por:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3\hat{x} - \sqrt{3}\hat{y}), \quad (2.1)$$

nos quais o parâmetro de rede  $a \sim 1,42 \text{ \AA}$  é a distância carbono-carbono [2, 16]. A primeira zona de Brillouin (ZB) no grafeno é hexagonal, como mostrado na Fig. 2.2(b) e os vetores primitivos da rede recíproca  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  são dados por [2]:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(\hat{k}_x + \sqrt{3}\hat{k}_y), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(\hat{k}_x - \sqrt{3}\hat{k}_y). \quad (2.2)$$

Na análise das propriedades do grafeno são os pontos de maior simetria que merecem especial atenção. São estes o centro da ZB  $\Gamma$ , o ponto de sela  $M$ , também designado como singularidade de van Hove, e os chamados cones de Dirac que se situam nos vértices da ZB nos pontos  $K$  e  $K'$  [2, 4]. Estes últimos têm extrema importância no estudo das propriedades elétricas do grafeno e as suas coordenadas no espaço recíproco são descritas por [2]:

$$\mathbf{K} = \left( \frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right), \quad \mathbf{K}' = \left( \frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right). \quad (2.3)$$

Os vetores dos três vizinhos próximos são dados por:

$$\vec{\delta}_1 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}), \quad \vec{\delta}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} - \sqrt{3}\hat{y}), \quad \vec{\delta}_3 = -a\hat{x}. \quad (2.4)$$

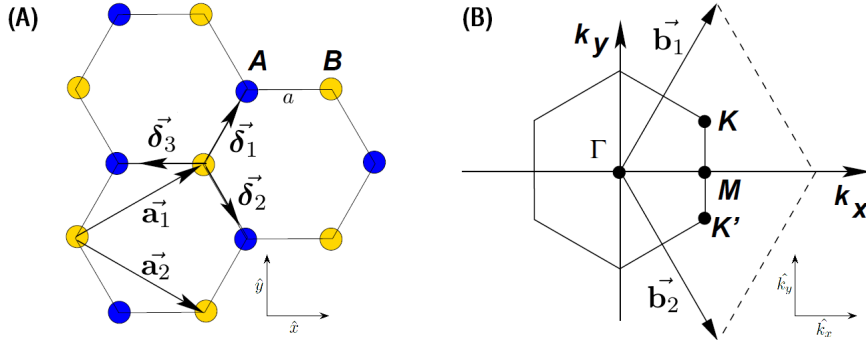


Figura 2.2: (A) Estrutura cristalina constituída por 2 átomos não equivalentes **A** e **B** por célula unitária formando duas sub-redes triangulares deslocadas de  $a$  ( $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são os vetores primitivos, e  $\vec{\delta}_i$ ,  $i = 1, 2, 3$  são os vetores dos vizinhos próximos). (B) Espaço recíproco com a correspondente primeira zona de Brillouin ( $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  são os vetores primitivos da rede recíproca).  $\Gamma$   $M$   $K$   $K'$  pontos de alta simetria da primeira ZB. Cones de Dirac situados nos pontos  $K$  e  $K'$ . Adaptado de [2].

## 2.2 Propriedades

O grafeno, previamente a ser isolado, assim como outros cristais 2D, presumia-se não existir no estado livre, pois, segundo o teorema de Mermin-Wagner, os sistemas 2D são termodinamicamente instáveis para dimensões inferiores a três a temperaturas superiores a 0 K. Portanto, cristais 2D só seriam estáveis quando estes se encontram inseridos em estruturas tridimensionais ou quando se encontram suportados por um substrato [4, 14, 15]. Por esse motivo, o grafeno seria considerado um material somente de interesse teórico que servia de base para o estudo de propriedades de materiais à base de carbono. É por isso de notar que, apesar de apresentar uma qualidade cristalina elevada e ser quimicamente estável à temperatura ambiente, o grafeno no seu estado livre (suspensão), apresenta ligeiras ondulações e enrugamentos que permitem aniquilar as vibrações térmicas que destabilizam a estrutura e, por conseguinte, o grafeno não é um sistema verdadeiramente bidimensional [4, 14, 15].

O interesse no grafeno, relativamente a outros materiais, reside nas propriedades únicas que exhibe no que respeita à sua estrutura quasi-bidimensional e ao tipo de ligação interatômica. Começemos por analisar a sua estrutura de bandas segundo a Figura 2.3.



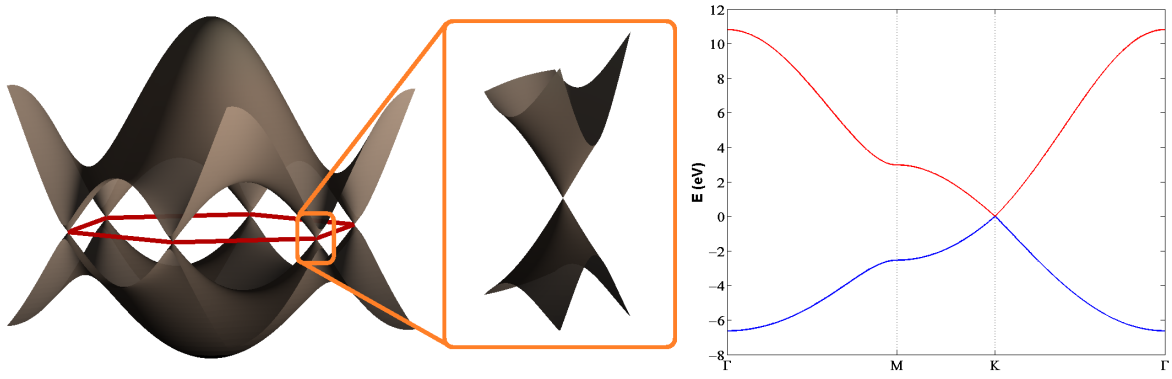


Figura 2.3: Relações de dispersão do grafeno a três e duas dimensões. À esquerda, a relação de dispersão 3D com a primeira ZB representada pelo hexágono vermelho. Ampliação na dispersão linear nos pontos  $\mathbf{K}$  e  $\mathbf{K}'$  (cones de Dirac). À direita, a relação de dispersão 2D ao longo dos pontos de maior simetria  $\Gamma$   $\mathbf{M}$   $\mathbf{K}$   $\Gamma$ . Gráficos reproduzidos das relações em [16, 17] pelo método de *tight binding* de acordo com os vizinhos próximos.

Analisando a estrutura de bandas eletrônicas tendo por base a Figura 2.3 e as relações de dispersão energia-momento  $E(\vec{k})$ , observa-se que a banda de valência e a banda de condução se intersectam nos pontos  $\mathbf{K}$  e  $\mathbf{K}'$  na primeira ZB para a energia de  $E(\vec{k}) = 0$ , classificando desta forma o grafeno como um semiconductor de hiato energético nulo. Nesta região,  $E(\vec{k})$  assume uma forma cônica para valores de energia inferiores a 1 eV, formando, desta maneira, os intitulados cones de Dirac. A dispersão energia-momento anterior é descrita linearmente por  $E^\pm(\vec{k}) \sim \pm \hbar |\vec{k}| v_F$ , onde  $\vec{k}$  é o vetor momento medido relativamente aos pontos de Dirac,  $v_F$  representa a velocidade de Fermi e o sinal  $\pm$  é representativo da banda de condução (+) e banda de valência (−) respetivamente [2, 4, 18].

Tendo por base a teoria da massa efetiva na região de dispersão linear, o comportamento dos eletrões e buracos é análogo ao de fótons ( $E = \hbar kc$ ), logo, estes movem-se relativisticamente pela estrutura cristalina com massa efetiva nula e com uma velocidade 300 vezes inferior à da luz no vácuo ( $v_F = c/300 = 10^6 \text{ m s}^{-1}$ ). O comportamento dos eletrões e buracos é, portanto, descrito pela equação de Dirac, que, devido à sua interação com o potencial periódico da estrutura cristalina hexagonal do grafeno, se comportam como férmions [4, 18].

As propriedades eletrônicas são refletidas na condutividade elétrica elevada do grafeno. Valores de mobilidade dos portadores de carga superiores a  $1,5 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , podendo atingir os  $2,0 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à temperatura ambiente em grafeno suspenso, são consequência do transporte eletrónico aproximar-se do regime balístico, no qual os fenómenos de dispersão são mínimos [4]. O grafeno é, portanto, um material promissor para a eletrónica balística e de alta frequência. Um outro indício da extrema qualidade eletrónica do grafeno é a observação do efeito de Hall quântico mesmo à temperatura ambiente [4]. O grafeno demonstra igualmente uma condutividade térmica elevada, entre  $600 - 5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  dependendo das condições experimentais [7, 11]. Isto significa excelentes perspectivas no seu uso como dissipador térmico ou na integração em dispositivos para a gestão de energia térmica.

A adicionar às excelentes condutividades elétrica e térmica, o grafeno possui ainda uma absorção ótica proporcional à constante de estrutura fina onde  $\alpha = e^2/2\epsilon_0 \hbar c \approx 2,3\%$  [19], uma elevada flexibilidade e resistência mecânica com um módulo de Young de  $\sim 1 \text{ TPa}$  [20], permitindo a sua aplicabilidade como condutor flexível e em eletrónica transparente. Dependendo da aplicação, as propriedades do grafeno podem ser modificadas de diversos modos, tais como, a dopagem química, pressão mecânica ou manipulação do campo elétrico aplicado [4].

## 2.3 Aplicações

Das diversas áreas de aplicação para grafeno podemos destacar:

### (i) Dispositivos eletrónicos

Ainda que a elevada mobilidade dos portadores de carga permita a integração do grafeno em eletrónica balística e de alta frequência, o hiato energético nulo impede a aplicação em transístores

para comutações lógicas. No entanto, é possível induzir um hiato energético através de dopagem, pressão mecânica ou aplicação de um campo elétrico [4, 21].

#### **(ii) Detetores gasosos e filtros**

A extrema sensibilidade das suas propriedades físicas ao seu ambiente químico permite a detecção individual de moléculas de gás. A impermeabilidade a líquidos e a gases permite ainda a aplicação em sistemas de filtragem e dessalinização de água e outros elementos [21].

#### **(iii) Condutores transparentes e células solares**

A transparência ótica de 97,7% associada à elevada condutividade elétrica, torna o grafeno num excelente material para ser aplicado em eletrónica transparente e em células solares, podendo substituir o óxido de índio-estanho (ITO) e o silício. O grafeno apresenta ainda várias vantagens em relação ao ITO, ao Si e outros tipos de materiais. A estabilidade química, a robustez, a flexibilidade, a fina espessura e a elevada fotocorrente, fazem do grafeno o material de eleição para ecrãs tácteis, eletrónica flexível e células fotovoltaicas de alta eficiência [21].

#### **(iv) Sistemas nanoeletromecânicos (NEMS)**

O grafeno tem um elevado rácio área/volume, o que juntamente com as suas propriedades mecânicas e elétricas são características essenciais para aplicações em sensores nanoeletromecânicos, tais como acelerómetros e sensores de pressão [21].

#### **(v) Armazenamento energético**

A incorporação do grafeno em baterias de iões de lítio (usando o grafeno como ânodo), ou em supercondensadores, permite aumentar significativamente o armazenamento de elevadas quantidades de carga, bem como aumentar a eficiência, a longevidade e tempos de carregamento na ordem dos minutos ou mesmo segundos [21].

#### **(vi) Compósitos**

A integração do grafeno em compósitos confere uma série de melhoramentos nas propriedades do material base potencializando novas aplicações. Nas indústrias aeroespacial e de tecnologia polimérica a incorporação do grafeno pode produzir materiais ainda mais leves e resistentes [21].

## Capítulo 3

# Propriedades Térmicas do Grafeno

De maneira a possibilitar uma melhor interpretação das propriedades térmicas do grafeno é essencial a compreensão das grandezas físicas inerentes à condutividade térmica e à condutância térmica, assim como os mecanismos envolvidos. A condutividade e condutância térmicas representam as figuras de mérito que quantificam, respetivamente, a quantidade de energia térmica que o material conduz, e o fluxo térmico por unidade de superfície, através da espessura total do material. A descrição destas grandezas é particularmente importante no grafeno, devido aos diferentes regimes que caracterizam a sua condução térmica. Este apresenta valores de condutividade térmica entre  $600 - 5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  (dependendo das condições experimentais [7, 11]) pelo que é necessária uma análise detalhada dos fenómenos físicos intrínsecos inerentes à condução térmica do grafeno para que, desta forma, seja possível identificar todas as contribuições para o aumento ou diminuição deste valor. Neste capítulo são discutidos os mecanismos físicos responsáveis pela condução térmica do grafeno, bem como, os detalhes experimentais envolvidos na medição do valor da condutividade térmica.

### 3.1 Estrutura dos Fonões no Grafeno

De modo a compreender o funcionamento dos mecanismos responsáveis pela elevada condutividade térmica do grafeno, assim como os processos de Raman que dão origem às suas bandas, é necessário inspecionar a estrutura dos modos vibracionais da rede cristalina do material (fonões). A célula unitária do grafeno (Figura 2.2(A)) é composta por  $N = 2$  átomos de carbono **A** e **B** que dão origem a seis ramos de dispersão, tal como ilustrado na Figura 3.1(A).

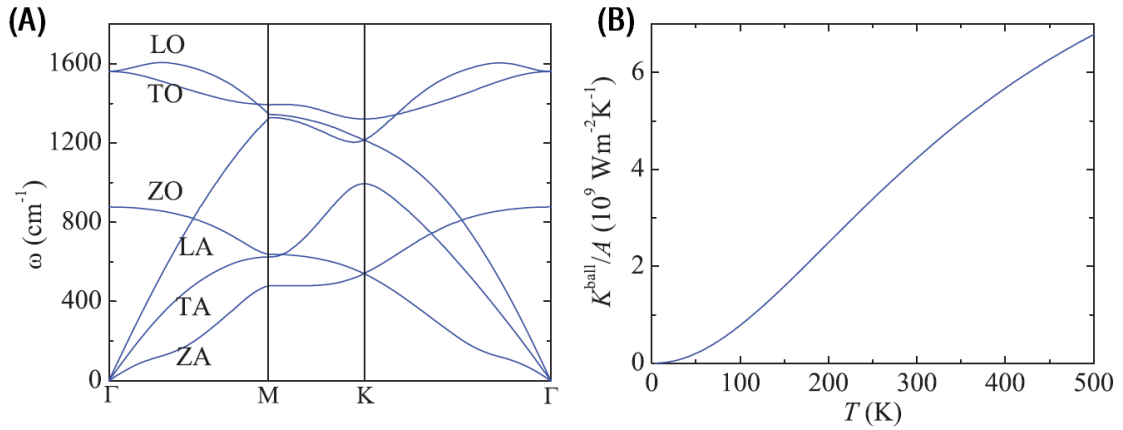


Figura 3.1: **(A)** Relação de dispersão dos fonões no grafeno. **(B)** Condutância térmica balística por unidade de área transversal,  $K^{\text{ball}}/A$ , do grafeno em função da temperatura  $T$ . Extraído de [66].

Três modos acústicos (A), cujas energias tendem para zero no centro da primeira ZB  $\Gamma$ , e  $3N - 3 = 3$  modos óticos (O), os quais têm a energia quantificada. A dispersão relaciona a energia  $E$ , ou a frequência  $\omega$  ( $E = \hbar\omega$ ), com o vetor de onda  $\mathbf{q}$  do fonão, cuja direção de propagação é paralela à direção carbono-carbono, ou seja, entre os átomos **A** e **B** da estrutura hexagonal 2D [79]. Portanto, para ambos os ramos acústico e ótico, dois modos são classificados como transversais (T) e dois modos são classificados como longitudinais (L) dependendo das direções das vibrações serem perpendiculares ou paralelas respetivamente às direções carbono-carbono **A** e **B** segundo o vetor de onda  $\mathbf{q}$ . Na estrutura 2D do grafeno isto significa que, um fonão longitudinal e um fonão transversal são vibrações no plano. O restante fonão corresponde a uma direção de vibração transversal perpendicular à camada de grafeno, ou seja, fora do plano. Os dois modos longitudinais no plano são denotados longitudinais acústicos (LA) e longitudinais óticos (LO). Os quatro modos transversais correspondem a vibrações:

(i) no plano, transversal acústico (TA) e transversal ótico (TO); (ii) fora do plano, transversal acústico (ZA) e transversal ótico (ZO) (igualmente denominados como fonões flexurais) [8–10]. Ao longo das direções de alta simetria  $\Gamma\mathbf{M}$  e  $\Gamma\mathbf{K}$ , as seis curvas de dispersão são atribuídas aos modos LO, TO, ZO, LA, TA e ZA [13, 79].

No grafeno, a frequência máxima de vibração para os fonões  $\omega_{max}$  é da ordem dos  $1580 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 3.4(A)), cerca de três vezes superior à  $\omega_{max} \sim 520 \text{ cm}^{-1}$  do silício [66]. Para um baixo  $\mathbf{q}$  perto do centro de zona de Brillouin  $\Gamma$ , a frequência do modo acústico transversal (TA) e do modo acústico longitudinal (LA) têm dispersões lineares de  $\omega_{TA} \sim \nu_{TA}\mathbf{q}$  e  $\omega_{LA} \sim \nu_{LA}\mathbf{q}$  respetivamente [10]. As velocidades de grupo  $\nu_{TA} \sim 13,6 \text{ km s}^{-1}$  e  $\nu_{LA} \sim 21,3 \text{ km s}^{-1}$  são superiores às do silício. Contrariamente, e devido à simetria rotacional [22], os modos flexurais ZA têm uma dispersão quadrática  $\omega_{ZA} \sim \alpha\mathbf{q}^2$ , onde  $\alpha \sim 6,2 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  [10]. Estas características, explicadas pelas fortes ligações  $sp^2$  e pela baixa massa dos átomos de carbono, são favoráveis à condução térmica [10, 66].

## 3.2 Fundamentos Transporte Térmico

O transporte térmico no grafeno pode ser estudado usando diferentes abordagens teóricas, tais como, a dinâmica molecular (MD<sup>1</sup>) [24, 25], a equação de transporte de Boltzmann (BTE<sup>2</sup>) [23], as funções de Green fora do equilíbrio (NEGF<sup>3</sup>) [25–30], e o formalismo de Landauer [26, 27, 31]. O formalismo de Landauer é uma ferramenta teórica bastante utilizada no transporte mesoscópico [32], podendo ser, geralmente, aplicada para investigar o transporte balístico-difuso em sistemas desde 1D a 3D [33]. Esta abordagem é conceptualmente simples, pelo que será usada para perceber o fenómeno do transporte térmico no grafeno.

No formalismo de transporte de Landauer, a condutância térmica da rede cristalina  $K$  é descrita como

$$K = \frac{k_B^2 T}{h} \int_0^\infty dx \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \bar{\mathcal{T}}_p(x), \quad (3.1)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta,  $h$  é a constante de Planck,  $x = \hbar\omega/(k_B T)$ ,  $\hbar$  é a constante reduzida de Planck,  $\omega$  é a frequência do fonão e  $\bar{\mathcal{T}}_p(x) \equiv \bar{\mathcal{T}}_p(\omega)$  é a função de transmissão do fonão [27].  $\bar{\mathcal{T}}_p(\omega) = M_p(\omega)\mathcal{T}_p(\omega)$ . A distribuição dos modos dos fonões  $M_p(\omega)$  conta o número de canais de transporte de fonões a uma dada frequência  $\omega$ , que é igual à função de transmissão dos fonões balísticos. A probabilidade de transmissão  $\mathcal{T}_p(\omega)$  é igual à unidade no limite balístico e  $\lambda(\omega)/L$  no limite difusivo, onde  $\lambda(\omega)$  é o livre percurso médio do fonão (MFP<sup>4</sup>) em retrodispersão. Assumindo que efeitos de interferência quântica são desprezados, obtém-se a fórmula quasi-clássica

$$\mathcal{T}_p(\omega) = \frac{\lambda(\omega)}{\lambda(\omega) + L}, \quad (3.2)$$

onde  $L$  é o comprimento do canal de transporte [33]. Esta fórmula, que é exata em ambos os limites balístico e difusivo, pode ser usada para descrever o transporte balístico-difusivo [27].

Assumindo  $\bar{\mathcal{T}}_p \equiv 1$  na equação 3.1, obtemos  $K_0 = \pi^2 k_B^2 T/3h = (9,456 \times 10^{-13} \text{ WK}^{-2})T$ .  $K_0$ , denominado o *quantum* de condutância térmica, representa o valor máximo possível de energia transportada por modo de condução. Em contraste com o *quantum* de condutância elétrica, o *quantum* de condutância térmica não é constante, mas sim proporcional à temperatura. A existência do *quantum* de condutância térmica foi teoricamente prevista em 1998 [34] e experimentalmente provada em 2000 [35].

A equação 3.1 mostra que a condutância térmica resulta da integração ponderada da função de transmissão do fonão. O fator de peso,  $x^2 e^x/(e^x - 1)^2$ , desempenha um papel essencial na determinação da contribuição da condução térmica. O fator, que é igual à unidade para  $x = 0$ , diminui rapidamente com o aumento de  $x$  e torna-se extremamente pequeno quando  $x > 10$ . Logo, temos que a contribuição principal para a condução térmica é dos fonões de baixa frequência. Os fonões com frequência superior a  $10k_B T/\hbar$  têm uma contribuição negligenciável para a condução térmica.

Teoricamente,  $M_p(\omega)$  é determinado a partir da dispersão dos fonões através da contagem dos canais de transporte. A condutância térmica balística  $K^{\text{ball}}$  em função da temperatura é então obtida

<sup>1</sup>Molecular Dynamics

<sup>2</sup>Boltzmann Transport Equation

<sup>3</sup>Non-Equilibrium Green's Functions

<sup>4</sup>Mean Free Path

da equação 3.1. Usando a aproximação de que o MFP do fonão é constante ( $\lambda(\omega) \equiv \lambda$ ) e que, portanto, não depende da temperatura, temos que  $K$  e  $K^{\text{ball}}$  estão relacionados por  $K = K^{\text{ball}}\lambda/(\lambda + L)$ , que no limite difusivo ( $L \gg \lambda$ ) é igual a  $K^{\text{diff}} = K^{\text{ball}}\lambda/L$ . A condutividade térmica da rede cristalina  $\kappa$  é definida como  $\kappa = KL/A$ , onde  $A$  é a área da secção transversal. A condutividade térmica difusiva  $\kappa^{\text{diff}}$  é, portanto, dada por [36]

$$\kappa^{\text{diff}} = \lambda K^{\text{ball}}/A. \quad (3.3)$$

Esta última relação é bastante importante. Como  $K^{\text{ball}}/A$  é obtido através de cálculos teóricos e  $\kappa^{\text{diff}}$  é medido experimentalmente, a informação combinada destes parâmetros permite determinar  $\lambda$ , uma das mais importantes escalas de comprimento no transporte térmico. Com base na estimativa de  $\lambda$ , podemos inferir se o transporte térmico é balístico se ( $L \ll \lambda$ ), ou difusivo se ( $L \gg \lambda$ ), ou na região intermédia.

A condução térmica no grafeno resulta predominantemente da contribuição de vibrações da rede, ou seja, fonões (*quantum* de vibração). De acordo com cálculos teóricos [31,37] e resultados experimentais [38–40], a contribuição dos eletrões é negligenciável, contribuindo em menos de 1% para a condutividade térmica total no grafeno. Por conseguinte, neste trabalho, será dado ênfase às vibrações de rede que contribuem para a condução térmica.

### 3.2.1 Livre Percurso Médio

Distinto dos materiais convencionais, o grafeno possui uma estrutura única de baixa dimensão que permite o livre transporte dos fonões no plano 2D. Neste, as ligações químicas entre os átomos de carbono constituem das ligações mais fortes na natureza, com as ligações  $sp^2$  ainda mais fortes que as ligações  $sp^3$  no diamante [10]. Estas características levam ao longo MFP dos fonões do grafeno, que é explicado por vários mecanismos [22].

De facto, o grafeno apresenta uma melhor capacidade de condução térmica que outros materiais devido às suas fortes ligações químicas e à sua massa atómica reduzida. Contudo,  $K^{\text{ball}}/A$  por si só não explica a elevada condutividade térmica do grafeno. Por conseguinte, o próximo passo é analisar o MFP dos fonões. A partir da equação 3.3 é possível estimar o  $\lambda$  à temperatura ambiente. Para o grafeno suspenso,  $\kappa$  experimental encontra-se no intervalo de  $2000 - 4000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [7–10], resultando num MFP em retrodispersão de  $\lambda \sim 500 - 1000 \text{ nm}$  (ou  $\sim 300 - 600 \text{ nm}$  para o MFP<sup>5</sup> [36]). Para o silício,  $\kappa$  experimental é  $150 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , resultando num  $\lambda \sim 150 \text{ nm}$  e para o  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\kappa$  experimental é  $\sim 1,5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , dando  $\lambda \sim 15 \text{ nm}$  [66]. Os valores obtidos mostram que o  $\lambda$  à temperatura ambiente do grafeno é cinco vezes maior que o do silício e cinquenta vezes maior que o de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

De forma a perceber a razão do longo MFP dos fonões no grafeno, o tempo de dispersão  $\tau$  dos fonões tem de ser determinado. Dependendo da natureza da dispersão, esta pode ser classificada em (i) dispersão geométrica e (ii) dispersão por muitos corpos [22]. A dispersão geométrica inclui processos de dispersão causados por imperfeições estruturais, tais como, dispersão por defeitos, dispersão de fronteira, dispersão de interface e dispersão por variabilidade de isótopos. A dispersão por muitos corpos compreende processos de dispersão induzidos por interações com quasi-partículas ou por excitações coletivas, como, a dispersão elétron-fonão e a dispersão fonão-fonão. A principal diferença entre estes dois tipos de dispersão é a dependência com a temperatura de  $\tau$ , isto é, ao contrário da dispersão geométrica, a dispersão por muitos corpos depende significativamente da temperatura. Assumindo que os processos de dispersão são independentes e que cada tipo de dispersão contribui com  $\tau_i$ , o  $\tau$  total é dado pela regra de Matthiessen  $1/\tau = \sum_i 1/\tau_i$  [22,66].

Em primeira instância, a dimensionalidade dos sistemas de transporte desempenha um papel essencial na condução térmica. Sabe-se que a dispersão por muitos corpos, como as dispersões elétron-fonão e fonão-fonão, devem satisfazer as leis de conservação de momento e energia. Esta conservação torna-se mais difícil em sistemas de baixa dimensão, porque menos estados iniciais e finais estão disponíveis para o processo de dispersão no espaço de fases, resultando numa taxa de dispersão consideravelmente menor [23].

Em segunda instância, o fabrico de amostras de grafeno de alta qualidade cristalina leva a uma dispersão reduzida causada por defeitos. É sabido que a formação de defeitos estruturais, tais como lacunas, impurezas substitucionais e fronteiras de grão, necessitam de energia para quebrar as ligações atómicas entre átomos adjacentes. No grafeno, a ligação  $sp^2$  é muito forte, com uma energia de ligação

<sup>5</sup>O MFP é definido como a distância média de transporte entre duas dispersões sucessivas. No formalismo de Landauer é utilizado o MFP em retrodispersão, pois, neste formalismo, as quantidades de transporte são determinadas por transmissão, à qual apenas se associa a retrodispersão.

de 5,9 eV [10]. Isto resulta na formação de defeitos de alta energia e, portanto, baixa concentração de defeitos nas amostras.

Em terceira instância, o transporte térmico no grafeno é independente de qualquer defeito desde que este preserve a configuração  $sp^2$  da ligação atômica. Embora seja assumido que o grafeno é atômicamente plano, o cristal estritamente 2D não poderia existir na natureza de acordo com o teorema de Mermin-Wagner, que se baseia nos argumentos de Landau e Peierls [4]. De facto, e como referido na secção 2.2, formam-se enrugamentos na estrutura do grafeno que o tornam termodinamicamente estável [14]. Além do mais, as amostras de grafeno nas experiências são frequentemente suportadas por um substrato, que exercem pressão sobre a amostra. As ondulações e as pressões exercidas pelo substrato inevitavelmente dispersam fonões e reduzem a capacidade de condução térmica do grafeno [25, 73]. Estudos em nanotubos de carbono [74, 75] mostraram que uma deformação estrutural, desde que a configuração  $sp^2$  da ligação se mantenha intacta, pode ser vista como uma perturbação do transporte da maioria dos fonões de baixa frequência, resultando num decréscimo da condutância térmica. Perante a afirmação anterior podemos inferir o mesmo tipo de conclusão para o caso do grafeno, o qual pertence aos sistemas de ligação  $sp^2$ .

### 3.2.2 Condutância Térmica Balística

A condutividade térmica do grafeno foi demonstrada, experimentalmente, ser bastante elevada [7–10]. Vejamos qual o possível mecanismo responsável por esse valor.

De acordo com a equação 3.3, existem dois mecanismos que podem implicar um valor elevado de  $\kappa$ : (i) a elevada condutância térmica balística por unidade de área  $K^{\text{ball}}/A$  e (ii) o longo MFP  $\lambda$  do fonão. É fundamental a distinção destas duas possibilidades devido às diferentes estratégias de sintonização da condução térmica no grafeno. Se o grafeno tiver um valor significativamente elevado de  $K^{\text{ball}}/A$ ,  $\kappa$  manteria-se igualmente elevado em amostras pequenas. Enquanto que, se o  $\lambda$  do grafeno for extraordinariamente longo,  $\kappa$  exibiria uma grande dependência com o tamanho (à escala de  $\lambda$ ), e portanto, o transporte térmico em amostras pequenas seria balístico ou quasi-balístico, resultando num  $\kappa$  pequeno que pode ser aumentado com o aumento de  $L$ . Neste contexto é relevante o cálculo da condutância térmica balística.

A condutância térmica balística do grafeno foi discutida previamente por Saito *et al.* [31], Bae *et al.* [36], Xu *et al.* [66] e Mingo *et al.* [71]. Como ilustrado na Figura 3.4(B),  $K^{\text{ball}}/A$ , na qual,  $A = W\delta$ , onde  $W$  é a largura e  $\delta = 0,335$  nm é a espessura da camada de grafeno<sup>6</sup>, é zero para  $T = 0$  K e aumenta monotonamente com a temperatura. Para  $T = 300$  K,  $K^{\text{ball}}/A$  é igual a  $4,2 \times 10^9$  Wm<sup>-2</sup>K<sup>-1</sup>.

De modo a situar o valor de  $K^{\text{ball}}/A$  do grafeno é relevante compará-lo com outros materiais.  $K^{\text{ball}}/A$  à temperatura ambiente para o silício e para o Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> é, respetivamente,  $\sim 1,0 \times 10^9$  Wm<sup>-2</sup>K<sup>-1</sup> e  $\sim 1,0 \times 10^8$  Wm<sup>-2</sup>K<sup>-1</sup> [72]. Analisando estes valores, verificamos que, o valor do silício é inferior ao do grafeno, contudo, na mesma ordem de grandeza, e o valor do Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> é uma ordem de magnitude inferior a ambos valores do grafeno e do silício. Conclui-se, portanto, que o grafeno, se for usado como um condutor térmico balístico, não é ordens de magnitude superior quando comparado a materiais convencionais, como por exemplo o silício.

## 3.3 Métodos Experimentais

A medição do transporte térmico à nanoescala é bastante desafiante devido aos altos requisitos de fabrico de amostras de boa qualidade cristalina e da medição adequada da temperatura [41, 42]. Os métodos utilizados para sondar a condução térmica no grafeno incluem a termometria optotérmica de Raman [11, 43–52], a técnica de termorefletância [53], o método  $3\omega$  [54], a termometria de microresistência [36, 55–58], o método de auto-aquecimento [59] e a microscopia de varrimento térmico (SThM<sup>7</sup>) [60, 61]. Neste trabalho é discutida a técnica de termometria optotérmica de Raman, que foi a técnica de medição utilizada para estimar a condutividade térmica do grafeno suspenso.

A técnica de termometria optotérmica de Raman foi desenvolvida por Balandin *et al.* [11] para medir a condutividade térmica de grafeno suspenso ( $\geq 2$   $\mu$ m). Nesta técnica, o feixe laser é focado no centro da amostra de grafeno suspenso para gerar uma potência de aquecimento  $P_H$  de forma a aumentar localmente a temperatura (Figura 3.2(A) e 3.2(B)).

<sup>6</sup>A espessura do grafeno é considerada como a espessura efetiva entre duas camadas consecutivas da grafite.

<sup>7</sup>Scanning Thermal Microscopy

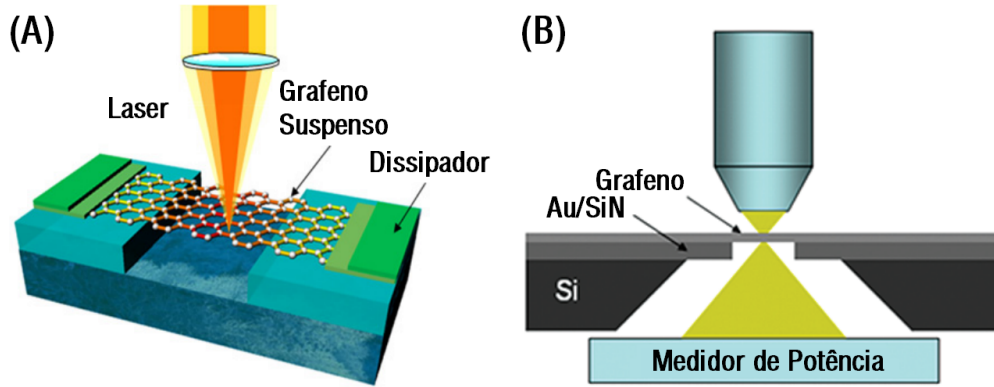


Figura 3.2: (A) Esquemática da configuração da técnica de termometria optotérmica de Raman. Adaptado de [43]. (B) Esquema da técnica de termometria optotérmica de Raman com a adição de um medidor de potência para a medição da transmitância ótica. Adaptado de [44].

O espectro de Raman é, então, registado e o aumento de temperatura  $\Delta T$  é monitorizado através da calibração com a posição da banda G [11, 43–46], posição da banda 2D (apenas para monocamada) [47–50], ou pelo rácio Stokes/anti-Stokes [51, 52]. Conhecendo a correlação entre  $P_H$  e  $\Delta T$ , assim como a geometria e o tamanho do grafeno suspenso, a condutividade térmica  $\kappa$  pode ser extraída através da solução da equação de difusão térmica [44]. As experiências iniciais [11, 43, 45, 46] foram realizadas com grafeno suspenso em ponte (Figura 3.2(A)), este procedimento foi modificado em experiências subsequentes [44, 47–51], nas quais o grafeno é suspenso sobre furos circulares de forma a igualar a simetria radial do *spot* do laser, permitindo assim, uma solução analítica da distribuição da temperatura [9].

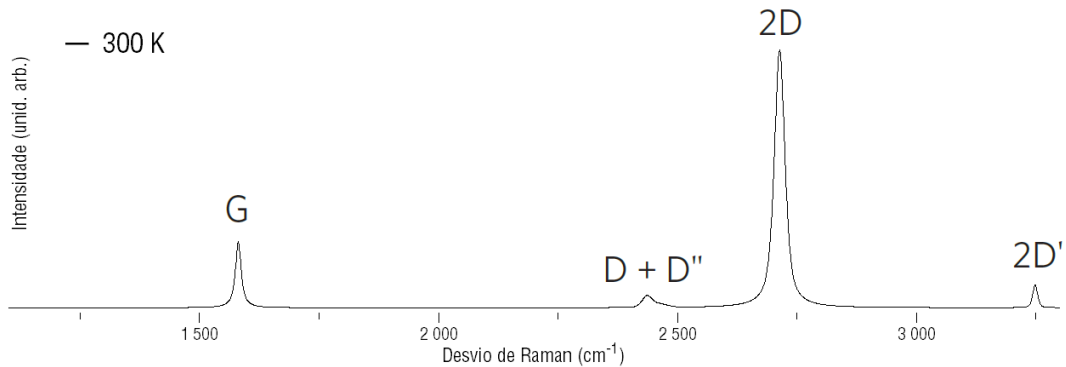


Figura 3.3: Espectro de Raman, medido à temperatura ambiente, de grafeno de boa qualidade cristalina com a identificação das bandas principais.

Uma das principais fontes de incerteza nos diferentes trabalhos com base na técnica de termometria de Raman é a determinação da potência do laser absorvida pelo grafeno, isto é, determinar a sua absorvância ótica. Balandin *et al.* [11] e Ghosh *et al.* [43, 45, 46] avaliaram este parâmetro por comparação da intensidade integrada da banda G do grafeno com a de grafite pirolítica altamente orientada (HOPG<sup>8</sup>), resultando em  $\sim 9\%$  quando convertidos para absorvância ótica de monocamada de grafeno (SLG<sup>9</sup>) exfoliado [9]. O valor medido de  $\sim 9\%$  considerou duas passagens de luz – incidente e refletida – e os efeitos da absorção devido à proximidade do grafeno ao substrato. A absorvância ótica anterior correspondente ao comprimento de onda de 488 nm, é superior ao limite teórico de 2,3% [19]. Faugeras *et al.* [51], Lee *et al.* [47] e Vlassiuk *et al.* [52] não mediram a absorvância ótica nas condições das suas experiências, e, portanto, assumiram um valor de 2,3% com base numa medição de transmitância ótica para SLG [19]. Cai *et al.* [44] e Chen *et al.* [48] obtiveram valores de  $3,3 \pm 1,1\%$  e  $3,4 \pm 0,7\%$  para SLG crescido por deposição química em fase vapor (CVD<sup>10</sup>) medindo diretamente a transmitância ótica usando um medidor de potência ótica sob a porção suspensa do grafeno (Figura

<sup>8</sup>Highly Oriented Pyrolytic Graphite

<sup>9</sup>Single-Layer Graphene

<sup>10</sup>Chemical Vapour Deposition

3.2(B)). O valor utilizado para a absorvância ótica é bastante importante, pois o valor de  $\kappa$  que é determinado varia proporcionalmente com este. Esta proporcionalidade advém do facto de, quanto maior for o valor da absorção do grafeno, maior será a potência absorvida e, portanto, o aquecimento local é maior. De notar que tanto a teoria [62] como os resultados experimentais [63–65] mostram um aumento da absorvância ótica com a diminuição do comprimento de onda do laser devido ao *many-body effect*. Por conseguinte, para obter  $\kappa$  com confiança, é necessário medir a absorvância ótica especificamente para cada condição experimental e para o comprimento de onda do laser utilizado.

Outra fonte de incerteza é a calibração da temperatura através da posição das bandas características do espectro de Raman do grafeno. As impurezas e tensões no grafeno são conhecidas por afetarem as posições das bandas e a sua dependência com a temperatura [13], o que limita bastante a sensibilidade da técnica de termometria de Raman. Adicionalmente, a perda de energia térmica por parte do grafeno para o ar foi negligenciada na maioria das experiências, contudo, Chen *et al.* [48] encontrou que, para um diâmetro de floco de grafeno suficientemente grande (9,7  $\mu\text{m}$ ), o valor de  $\kappa$  obtido em atmosfera de ar pode ser sobrestimado em 14 – 40% quando comparado com o valor obtido em vácuo. Isto implica erros mensuráveis nas experiências anteriores, mesmo que a influência devido a tamanhos menores do floco de grafeno possa ser mais fraca. Pode ainda existir incerteza adicional relacionada com a diferença de  $\kappa$  entre as porções suportadas e suspensas de grafeno, bem como, na resistência térmica na sua fronteira [44].

De um modo geral, a técnica de termometria optotérmica de Raman proporciona uma maneira eficiente para medir  $\kappa$  de grafeno suspenso. Benefícios adicionais para o uso desta técnica são a preparação relativamente fácil das amostras, o baixo grau de contaminação do grafeno devido à ausência de contacto físico durante as medições, e a simples análise experimental. Porém, como qualquer técnica, apresenta algumas limitações, tais como, a incerteza relativamente grande (até 40%) [7] e dificuldade de sondar o regime de baixa temperatura devido ao aquecimento local do grafeno por parte do laser.

### 3.4 Condutividade Térmica Intrínseca do Grafeno

A condutividade térmica intrínseca de SLG com base em resultados experimentais e análises teóricas é discutida nesta secção. Aqui, por intrínseca, entende-se grafeno cristalino isolado de larga escala sem qualquer impureza, defeito ou interface associada, pelo que a sua condutividade térmica é apenas limitada pela dispersão intrínseca fónão-fónão e electrão-fónão devido à anarmonicidade do cristal [7]. Nas realizações experimentais, as amostras de grafeno suspenso à escala micrométrica têm propriedades análogas às do grafeno intrínseco, portanto, em primeira instância, serão resumidas as observações experimentais de  $\kappa$  de SLG suspenso, e posteriormente, serão discutidas as origens físicas subjacentes à elevada condutividade térmica no grafeno.

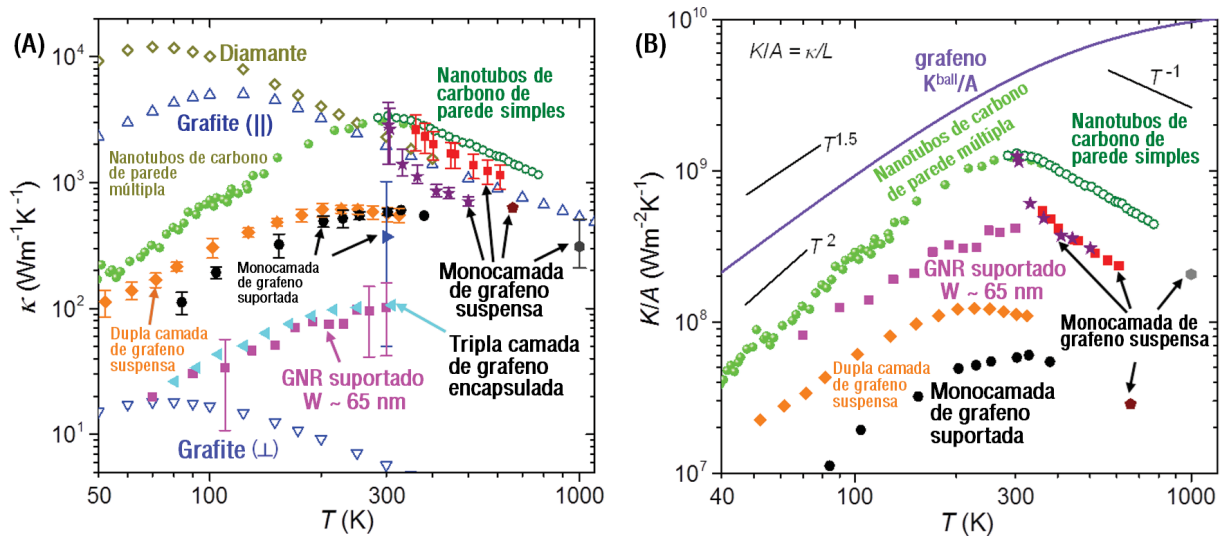


Figura 3.4: (A) Resultados experimentais de  $\kappa$  em função de  $T$  em várias fases de carbono. (B) Condutância térmica por unidade de área transversal,  $K/A = \kappa/L$ , convertida dos dados em (A), comparada com o limite balístico teórico do grafeno (linha a cheio). Extraído de [66].



A técnica de termometria optotérmica de Raman descrita anteriormente foi utilizada para medir a condutividade térmica de amostras de grafeno suspenso à microescala obtido por exfoliação de grafite [11, 43, 45–47, 51] e por CVD [44, 48–50, 52] à temperatura ambiente e superior. Na Figura 3.4(A) apresentam-se os valores de condutividade térmica destes estudos. Para efeitos comparativos, as condutividades térmicas do diamante [67], da grafite [67] e dos nanotubos de carbono [68, 69] são igualmente ilustradas na Figura 3.4(A).

Os valores obtidos para a condutividade térmica de SLG suspenso encontram-se no intervalo de  $\sim 2000 - 4000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  à temperatura ambiente. Com o aumento da temperatura a condutividade térmica diminui, atingindo os  $700 - 1500 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  a  $\sim 500 \text{ K}$ . A dispersão dos valores reportados pode ser atribuída aos diferentes valores de absorvância ótica (ver secção 3.2), resistência térmica de contacto, diferentes geometrias das amostras, tamanhos e qualidade cristalina. Verifica-se que o grafeno suspenso tem uma condutividade térmica tão elevada quanto as outras formas alotrópicas do carbono à temperatura ambiente, sendo superior à sua forma 3D quando medida no plano basal – grafite (||) – cujo valor é  $\sim 2000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  a  $300 \text{ K}$ . A tendência geral dos dados obtidos de  $\kappa$  para SLG entre  $300 \text{ K}$  a  $1000 \text{ K}$  mostra uma dependência mais acentuada com a temperatura que a grafite. Este comportamento é atribuído à forte dispersão de segunda ordem dos processos anarmónicos a três fonões, permitidos pelas vibrações flexurais dos fonões ZA do grafeno suspenso [70].

De forma a melhor comparar os resultados experimentais com o limite balístico teórico do grafeno, os valores de  $\kappa$  da Figura 3.4(A) foram convertidos para condutância térmica por unidade de área de secção transversal,  $K/A = \kappa/L$ , que são colocados na Figura 3.4(B) juntamente com  $K^{\text{ball}}/A$  (discutido na secção 3.2.2). Observa-se que para temperaturas superiores à temperatura ambiente, os valores medidos de  $K/A$  para SLG suspenso são inferiores em mais que uma ordem de grandeza que  $K^{\text{ball}}/A$ , indicando o regime difusivo.

### 3.5 Condutividade Térmica Extrínseca do Grafeno

A análise do longo MFP do grafeno intrínseco demonstra a possibilidade de sintonização da condutividade térmica de um modo mais eficiente através da introdução de mecanismos de dispersão extrínsecos, os quais sejam dominantes sobre os mecanismos intrínsecos.

Os mecanismos de dispersão extrínseca incluem a dispersão por variabilidade de isótopos que, usualmente, é desprezada comparativamente a outros tipos de dispersão, contudo, para o caso específico do grafeno, pode ser bastante significativa na condução térmica. Outro exemplo é a facilidade da observação dos efeitos do tamanho da amostra no transporte térmico, logo as amostras não têm que ser extremamente reduzidas. Nos mecanismos de dispersão extrínseca incluem-se ainda os efeitos dos defeitos estruturais, o efeito do substrato em grafeno suportado e o efeito da fronteira.

Nas seguintes secções discutem-se os vários mecanismos de dispersão e a sua influência na condução e sintonização térmica do grafeno.

#### 3.5.1 Efeito dos Isótopos

O conhecimento do efeito dos isótopos nas propriedades do transporte térmico é importante para sintonizar a condução térmica no grafeno. A abundância natural dos materiais de carbono é composta por dois isótopos estáveis de  $^{12}\text{C}$  (98,9%) e  $^{13}\text{C}$  (1,1%). A alteração da composição isotópica pode modificar as propriedades dinâmicas da estrutura cristalina do cristal e, por conseguinte, afetar a condutividade térmica [76, 77].

Impurezas isotópicas como defeitos pontuais são caracterizadas por átomos com diferentes massas atómicas  $M_i$  dos átomos que compõem a estrutura cristalina do material. A variação na massa atómica causa dispersão dos fonões, que usualmente é descrita como dispersão de Rayleigh. A taxa de dispersão dos fonões em defeitos pontuais é  $1/\tau_i \propto (\delta M)^2/\lambda_w^\alpha$ , onde  $\delta M = 1 - M_i/\bar{M}$ , onde  $\bar{M}$  é a massa atómica média,  $\lambda_w$  é o comprimento de onda do fonão e o expoente  $\alpha = 3(4)$  para sistemas 2D (3D) respetivamente [49, 66]. A expressão anterior demonstra que a dispersão por isótopos afeta principalmente os fonões de alta frequência, mantendo os fonões de baixa frequência intactos. A dispersão isotópica tem pouca influência na condução térmica a baixa temperatura quando apenas os fonões acústicos de baixa frequência são excitados termicamente, assim como a temperaturas elevadas quando as interações elétron-fonão e fonão-fonão dominam a dispersão dos fonões.

A dispersão isotópica pode afetar significativamente a condução térmica quando os processos de dispersão são relativamente fracos. No caso do grafeno, a relevância do efeito isotópico na condutividade térmica é esperada apenas em amostras de elevada qualidade cristalina com grandes tamanhos de

grão [49], ou seja, em amostras onde a dispersão devida a defeitos, fronteiras e substratos é mínima. Logo, a observação do efeito isotópico na alteração da condutividade térmica serve como um indicador da elevada qualidade cristalina da amostra.

Chen *et al.* [49] reporta o efeito isotópico na condutividade térmica do grafeno através da sintetização de grafeno modificado isotopicamente contendo várias percentagens de  $^{13}\text{C}$ . Os flocos de grafeno crescidos por CVD foram suspensos sobre furos de  $2,8\ \mu\text{m}$  de diâmetro e a sua condutividade térmica foi medida usando a técnica de termometria optotérmica de Raman. Como ilustrado na Figura 3.5(A), comparativamente ao grafeno natural ( $1,1\%$   $^{13}\text{C}$ ), os valores de  $\kappa$  aumentam nas amostras purificadas isotopicamente ( $0,01\%$   $^{13}\text{C}$ ) e diminuem quando há mistura dos isótopos ( $50\%$   $^{13}\text{C}$ ).

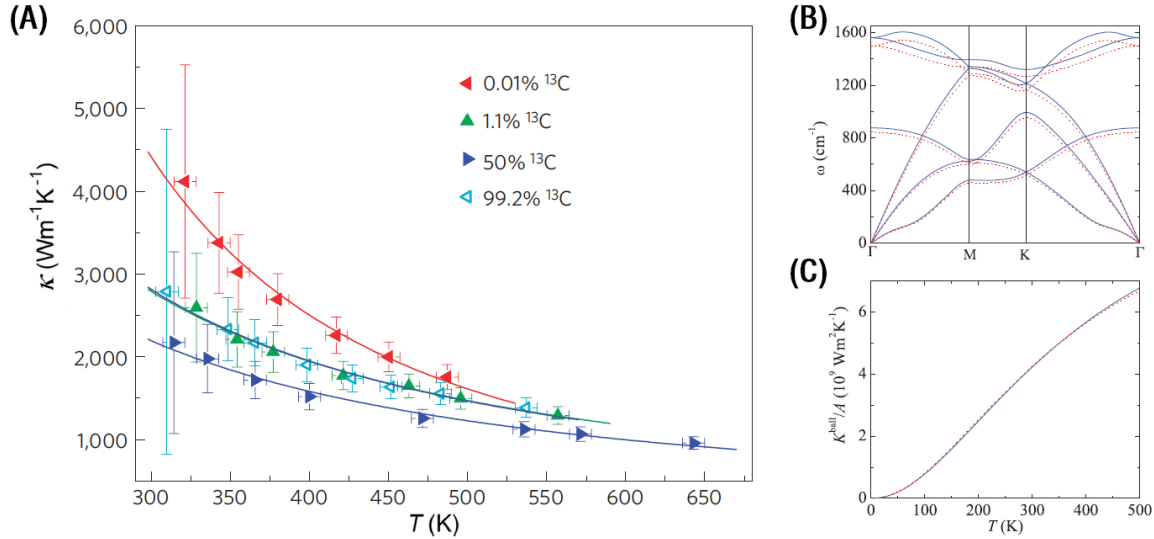


Figura 3.5: (A) Condutividade térmica de grafeno suspenso em função da temperatura para diferentes concentrações de  $^{13}\text{C}$  (0,01%, 1,1% (abundância natural), 50% e 99,2%). Adaptado de [49]. (B) Dispersão dos fonões e (C)  $\kappa^{\text{ball}}/A$  em função da temperatura, ambos para grafeno isotopicamente puro de  $^{12}\text{C}$  (linha azul a cheio) e  $^{13}\text{C}$  (linha a tracejado vermelha) respetivamente. Adaptado de [66].

Os resultados obtidos para a condutividade térmica  $\kappa$  à temperatura ambiente foram de 4419, 2792, 2197 e 2816  $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  para as concentrações de  $^{13}\text{C}$  de 0,01%, 1,1%, 50% e 99,2% respetivamente. O valor de  $\kappa$  da abundância natural de 1,1% é, portanto, bastante idêntico ao de 99,2%, logo,  $\kappa$  pode ser sintonizado através da variação da concentração dos isótopos. Comparativamente ao sistema de abundância natural,  $\kappa$  à temperatura ambiente é menor em 21% quando a concentração sobe para 50%, e aumenta em 58% quando a concentração diminui para 0,01%. O aumento torna-se menor com o aumento da temperatura devido aos diferentes processos de dispersão, tais como a dispersão de muitos corpos, se tornarem dominantes. A  $T \sim 450\ \text{K}$ ,  $\kappa$  da concentração de 0,01%  $^{13}\text{C}$  é da ordem dos  $2000\ \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , 25% superior ao medido para a concentração de 1,1% [49].

O efeito isotópico influencia a condução térmica em dois aspetos: (i) modificação da dispersão dos fonões e (ii) introdução de dispersão isotópica. Estas duas contribuições serão analisadas de seguida.

A Figura 3.5(B) mostra as dispersões para grafeno isotopicamente puro de  $^{12}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}$ . Observa-se que a substituição de  $^{12}\text{C}$  por  $^{13}\text{C}$  diminui a frequência dos fonões, contudo, este efeito é apenas perceptível para os modos óticos de alta frequência, tornando-se negligenciável para os modos acústicos de baixa frequência.

O desvio na frequência induzido pelo efeito isotópico pode ser detetado por meio da espectroscopia de Raman. O espectro de Raman característico do grafeno é composto por duas bandas dominantes: a banda G, que corresponde ao modo LO e TO duplamente degenerado no ponto  $\Gamma$  (simetria  $E_{2g}$ ), e a banda 2D, associada aos fonões TO na vizinhança do ponto K [78, 79]. Como demonstrado pela Figura 3.5(B), a alteração da massa atômica de 12 para 13, faz com que os modos TO e LO no ponto  $\Gamma$  se desviem de 1561 para 1500  $\text{cm}^{-1}$ , e o modo TO no ponto K se desvie de 1321 para 1269  $\text{cm}^{-1}$ . A frequência dos fonões óticos no ponto  $\Gamma$  é proporcional a  $M^{-1/2}$ , portanto, esta decai por  $1 - \sqrt{12/13} \approx 4\%$  aquando da alteração da massa atômica de 12 para 13 [49]. Ambos os cálculos preveem um desvio para menor energia de 61  $\text{cm}^{-1}$  na banda G, o que está em concordância com Chen *et al.* [49] ( $\sim 64\ \text{cm}^{-1}$ ).

A alteração na dispersão dos fonões induzida pelo efeito isotópico pode afetar a condutância

térmica balística. Xu *et al.* [66] calcula  $K^{\text{ball}}/A$  em função da temperatura para ambos os isótopos (Figura 3.5(C)). Observa-se que ambos os isótopos produzem essencialmente os mesmos resultados. Tal observação é justificada no enquadramento de Landauer: os desvios na frequência induzidos pelos isótopos são pequenos em magnitude, estando limitados apenas à região de alta frequência [66]. Esta conclusão é compatível com os desvios negligenciáveis para o regime de baixa frequência na dispersão dos fonões (Figura 3.5(B)).

### 3.5.2 Efeito dos Defeitos Estruturais

A presença de defeitos estruturais, tais como enrugamentos [50] e diferentes tamanhos de grão [52], são comuns em grafeno fabricado pela técnica CVD. Os efeitos destes defeitos na condutividade térmica de SLG crescido por CVD foram examinados por meio da técnica de termometria optotérmica de Raman. Chen *et al.* [50] reporta que, na gama de temperaturas de  $\sim 330 - 520$  K, a condutividade térmica de grafeno enrugado é 15 – 30% inferior que em grafeno sem qualquer tipo de enrugamento. Vlasiouk *et al.* [52] mediu a condutividade térmica em amostras de grafeno suspenso com tamanhos de grão  $\ell_G$  de 150 nm, 38 nm e 1,3 nm. A condutividade térmica mostra um decréscimo à medida que o tamanho de grão diminui, evidenciando o efeito da fronteira de grão na condutividade térmica. A dependência com o tamanho de grão é empiricamente aproximada a  $\kappa \sim \ell_G^{1/3}$  [52]. Dado que as fronteiras de grão no grafeno atuam como defeitos, dispersando fonões, é de esperar que em grafeno com menores tamanhos de grão a dispersão dos fonões seja mais frequentemente.

A dispersão em defeitos pontuais afeta primariamente a transmissão dos modos de vibração de baixa frequência, tal como referido anteriormente. A influência dos defeitos pontuais no transporte térmico no grafeno, tais como, defeitos substitucionais e lacunas, foram estudadas pelo formalismo teórico das funções de Green fora do equilíbrio. Jiang *et al.* [28] reporta a análise da presença de lacunas e defeitos substitucionais em nanofitas de grafeno (GNR<sup>11</sup>). Foi concluído que o defeito de uma lacuna na extremidade do GNR tem pouca influência na condutância térmica, causando apenas uma reconstrução da extremidade, porém, o defeito de uma lacuna a meio da estrutura do GNR causa forte dispersão de todos os modos dos fonões devido à formação de uma superfície de sela em torno do defeito, reduzindo portanto a condutância térmica. Para o defeito substitucional de silício, a condutância térmica mantém-se praticamente inalterada independentemente da localização da impureza na estrutura.

À semelhança dos defeitos pontuais, a presença de defeitos estendidos, como por exemplo, as fronteiras de grão e a sua quiralidade [29,30], bem como defeitos em linha [30] influenciam a condutividade térmica. Ambos os efeitos, da quiralidade das fronteiras e os diferentes defeitos em linha (pentagonais, heptagonais e octogonais), reduzem a condutância térmica do grafeno à temperatura ambiente em  $\sim 50 - 80\%$  de  $4,2 \times 10^9 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$  [30].

Distintamente dos defeitos pontuais, os defeitos estendidos podem induzir uma supressão significativa da transmissão dos modos de vibração num largo espectro de frequências, levando a um decréscimo elevado da condutância térmica [30,80]. Embora a condutância térmica reduza consoante o tipo de defeitos, esta depende fortemente da orientação entre o defeito prolongado e a direção de transporte [80].

### 3.5.3 Efeito do Substrato em Grafeno Suportado

Para conseguir incorporar o grafeno em aplicações eletrónicas ou optoeletrónicas, este tem de ser anexado a um substrato e, por conseguinte, torna-se importante perceber o efeito do substrato nas propriedades térmicas do grafeno [24].

Seol *et al.* [55,57] mediu a condutividade térmica de SLG sobre uma membrana de  $\text{SiO}_2$  de 300 nm de espessura usando a técnica de termometria de microresistência. O valor obtido para a condutividade térmica à temperatura ambiente foi de  $\kappa \sim 600 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Este valor é bastante inferior aos valores reportados para a condutividade térmica de SLG suspenso medida pela técnica de termometria optotérmica de Raman, ainda assim é relativamente alto comparativamente aos valores da condutividade térmica do silício ( $\sim 150 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [67]) e do cobre ( $\sim 400 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [67]). Outro estudo conduzido por Cai *et al.* [44] mostrou que SLG crescido por CVD suportado em ouro também demonstra uma condutividade térmica reduzida na ordem dos  $370 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  (este valor, baixo comparado com  $\sim 600 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , pode ser devido à dispersão causada por fronteiras de grão em grafeno CVD [30]).

<sup>11</sup> Graphene Nanoribbon

A redução da condutividade térmica em grafeno suportado é atribuída à dispersão dos fonões na fronteira com o substrato, que afeta fortemente o modo flexural fora do plano (ZA) do grafeno [24, 55]. Este efeito torna-se mais proeminente em grafeno encapsulado, onde o grafeno está envolto em SiO<sub>2</sub>. A condutividade térmica medida com a técnica de termometria de microresistência [56] em grafeno exfoliado envolto em SiO<sub>2</sub> foi inferior a 160 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. Para grafeno encapsulado, além da dispersão dos fonões na fronteira com a matriz, a evaporação do SiO<sub>2</sub> em cima da camada de grafeno pode ainda causar defeitos adicionais diminuindo mais a sua condutividade térmica.

Semelhante ao grafeno suspenso, o MFP intrínseco do fonão para grafeno suportado pode ser estimado através da equação 3.3. Visto que os flocos de grafeno medidos por Seol *et al.* [55, 57] são bastante longos ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ) e relativamente largos ( $1,5 - 3,2 \mu\text{m}$ ), aproximando-se por isso do regime difuso, os seus valores podem ser tratados como  $\kappa^{\text{diff}}$  para grafeno suportado. Combinando a informação anterior com  $K^{\text{ball}}/A \sim 4,2 \times 10^9 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$  a 300 K [26, 30, 36], o  $\lambda$  para grafeno suportado é aproximadamente 140 nm (ou  $\sim 90 \text{ nm}$  para o MFP [36]).

### 3.5.4 Efeito do Tamanho e Dispersão de Fronteira

Em materiais macroscópicos, a condutância térmica satisfaz a lei de Fourier na região difusiva,  $K = \kappa A/L$ , onde  $\kappa$  é uma propriedade intrínseca do material, independente do tamanho do sistema. A lei de Fourier em nanoestruturas deixa de ser válida devido a dois mecanismos: (i) o transporte térmico não é difusivo; e (ii) efeitos de fronteira tornam-se relevantes [66].

Para o transporte não-difusivo,  $\kappa$  torna-se dependente do comprimento, sendo proporcional a  $L$  como  $\kappa^{\text{ball}} = (K^{\text{ball}}/A)L$  no limite balístico.  $\kappa$  fica saturado no limite difusivo e cresce gradualmente com o aumento de  $L$  na região intermédia entre os dois regimes [66].

Nas nanoestruturas, o efeito das fronteiras não pode ser desprezado devido à condutividade e condutância térmicas se tornarem dependentes de  $A$ .  $\lambda$  depende igualmente de  $A$  devido à intensidade da dispersão de fronteira variar com  $A$  [66].

Xu *et al.* [26] estudou o  $K^{\text{ball}}/A$  de GNRs com diferentes larguras  $W$  e formas de fronteira usando o formalismo das funções de Green fora do equilíbrio. Concluiu que à medida que  $W$  aumenta,  $K^{\text{ball}}/A$  decresce abruptamente até  $W < 2 \text{ nm}$ . Para  $W > 2 \text{ nm}$ ,  $K^{\text{ball}}/A$  tem uma variação muito ténue mantendo-se praticamente constante.  $K^{\text{ball}}/A$  à temperatura ambiente de GNRs com as extremidades em zigzag é  $\sim 4,2 \times 10^9 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ , perto do valor do grafeno e dos CNTs [71]. Em contraste, GNRs com extremidades em *armchair* tem um valor menor de  $K^{\text{ball}}/A$ , exibindo anisotropia na condução térmica balística. Este efeito anisotrópico pode atingir os 30%, podendo ser reforçado modificando o acabamento da extremidade [80]. O  $K^{\text{ball}}/A$  anisotrópico apenas existe em GNRs estreitos e é esperado desaparecer quando  $W > 100 \text{ nm}$ . Considerando que o grafeno apresenta uma condução térmica isotrópica no plano basal, o efeito da anisotropia surge devido às fronteiras, o qual pode ser de muito longo alcance para o transporte dos fonões [66].

Em termos práticos, as extremidades das amostras de grafeno não são atómicamente regulares, mas sim algo rugosas. Esta rugosidade das extremidades causa dispersão dos modos de vibração e diminui  $\kappa$ . O MFP do fonão associado à dispersão de fronteira é descrito como  $\lambda_B = D(1+p)/(1-p)$  [7, 23], onde  $D$  é a dimensão da amostra perpendicular à direção do transporte,  $D = W$  para os GNRs,  $p$  é um parâmetro empírico definido como a probabilidade da dispersão na fronteira ser ou não especular. No limite rugoso ( $p = 0$ ),  $\lambda_B = D$ , correspondendo, portanto, a uma dispersão completamente difusiva na fronteira. Geralmente,  $p$  é determinado pela rugosidade da fronteira e este valor situa-se entre 0 e 1.

Bae *et al.* [36] através da técnica de termometria de microresistência, conseguiu medir os efeitos do tamanho da amostra no transporte térmico em grafeno exfoliado suportado em SiO<sub>2</sub> cujos comprimentos e larguras são comparáveis ao MFP do fonão ( $\lambda \sim 140 \text{ nm}$ ). O valor de  $\kappa$  à temperatura ambiente para grafeno de comprimento 260 nm foi de  $\sim 320 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , inferior ao reportado por Seol *et al.* [55] para grafeno de  $\sim 10 \mu\text{m}$  de comprimento (Figura 3.6(A)). Os dados destes dois estudos podem ser ajustados pelo modelo da condutividade térmica dependente do comprimento [36]

$$\kappa(L) = \left[ \frac{A}{LK^{\text{ball}}} + \frac{1}{\kappa^{\text{diff}}} \right]^{-1}. \quad (3.4)$$

Como ilustrado na Figura 3.6(B), a condutância térmica à temperatura ambiente correspondente ao grafeno de comprimento de 260 nm, atinge  $\sim 30-35\%$  do limite balístico teórico superior, indicando o transporte quasi-balístico ( $L \sim \lambda$ ). A percentagem balística é consistente com a probabilidade de

transmissão estimada em  $\lambda/(\lambda + L)$ , usando o comprimento  $L$  da amostra e o MFP em retrodispensão  $\lambda \sim 140$  nm para grafeno suportado em  $\text{SiO}_2$ .

Bae *et al.* [36] analisou também grelhas de GNRs de larguras  $W \sim 45 - 130$  nm a partir de grafeno de comprimento  $L \sim 260$  nm. Os valores de  $W$  são comparáveis com o valor de  $\lambda$  ( $\sim 140$  nm). A condutância térmica observada retorna gradualmente ao regime difuso à medida que  $W$  do GNR diminui de  $\sim 130$  nm para  $\sim 45$  nm (Figura 3.6(B)), resultando no decréscimo de  $\kappa$  à temperatura ambiente de 320 para  $80 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Este declínio é devido ao aumento da dispersão de fronteira em GNRs cada vez mais estreitos. O  $\kappa$  experimental em função de  $W$  pode ser ajustado com o seguinte modelo empírico [36]

$$\kappa_{\text{eff}}(W, L) = \left[ \frac{1}{c} \left( \frac{\Delta}{W} \right)^n + \frac{1}{\kappa(L)} \right]^{-1}, \quad (3.5)$$

onde  $\Delta$  (root-mean-square (r.m.s.) da rugosidade da extremidade) e  $c$  são parâmetros de ajuste aos resultados obtidos à temperatura ambiente [36]. O  $\kappa(L)$  é dado pela equação 3.4 e pela Figura 3.6(C). O melhor ajuste que se adequa às linhas a cheio da Figura 3.6(D) para todas as temperaturas é obtido com  $W^{1.8 \pm 0.3}$ , sendo  $\kappa \sim 100 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  para um GNR de 65 nm de largura à temperatura ambiente. Os resultados apresentados por Bae *et al.* [36] demonstram o controlo da condutividade térmica a partir do dimensionamento da amostra e rugosidade das extremidades, podendo esta aproximar-se do limite superior ou do limite inferior de  $\kappa$ .

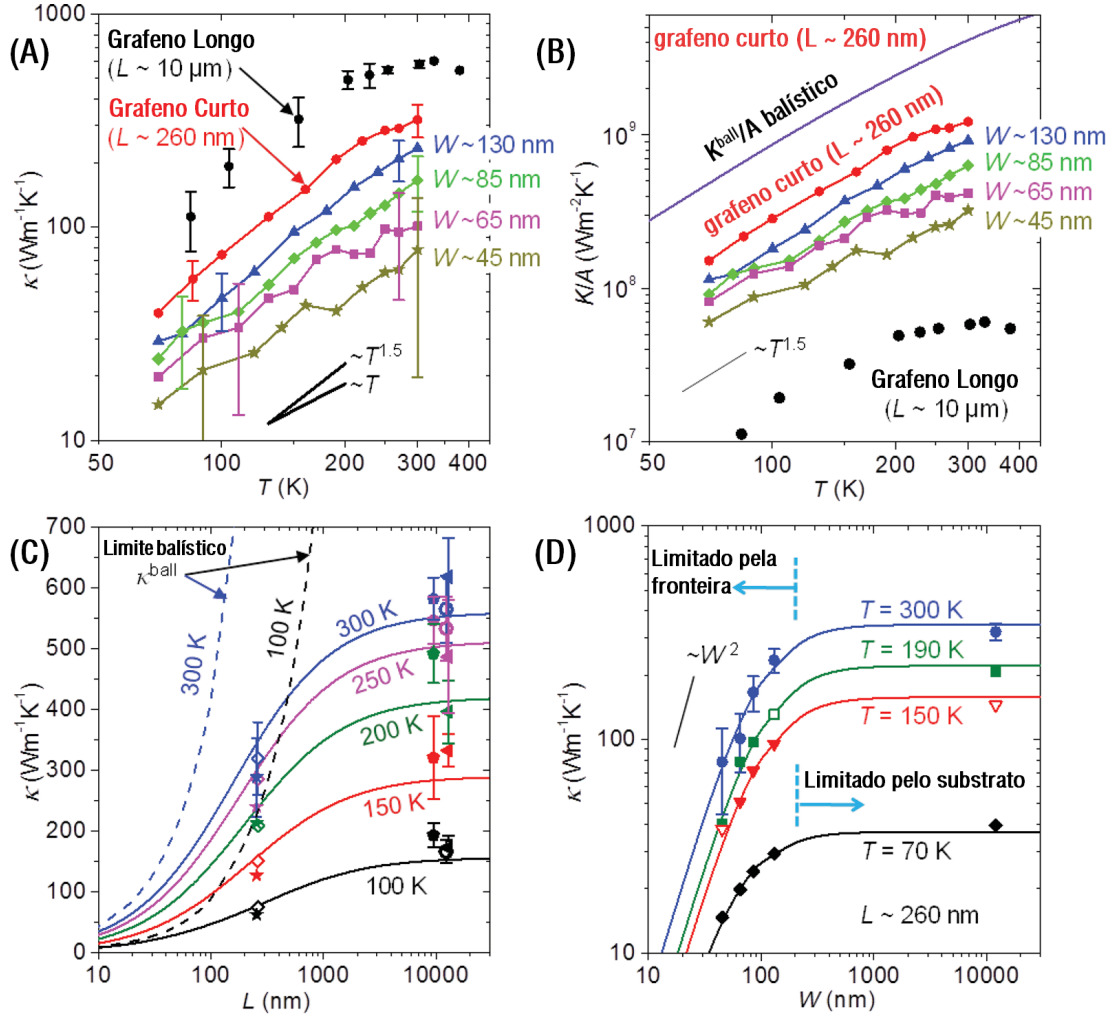


Figura 3.6: **(A)** Condutividade térmica em função da temperatura para GNRs suportados em  $\text{SiO}_2$  [36, 55]. **(B)** Condutância térmica por unidade de área transversal ( $K/A$ ) para as amostras de (A). **(C)** Condutividade térmica em função de  $L$ . Diminuição de  $\kappa$  para valores menores de  $L$  ( $W \gg \lambda$ ), comparados com o limite balístico para várias temperaturas. Linhas a cheio obtidas através da equação 3.4. **(D)** Condutividade térmica em função de  $W$  para GNRs de  $L \sim 260$  nm. Adaptado de [66].

# Capítulo 4

## Técnicas de Caracterização

### 4.1 Espetroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman desempenha um papel importante na investigação dos materiais à base de carbono e, para o caso específico do grafeno, é descrita como a técnica ideal para a sua caracterização [13]. De facto, a técnica de Raman é particularmente útil no grafeno devido à ausência de um hiato energético tornar todos os comprimentos de onda incidentes ressonantes<sup>1</sup>, de modo que, o espectro de Raman contém informação da estrutura atômica, das propriedades eletrônicas e também das interações entre os eletrões e fonões, que, por sua vez, caracterizam a estrutura vibracional<sup>2</sup> do material [13, 21]. A elevada precisão e resolução do espectro de Raman do grafeno permite inspecionar a qualidade cristalina da amostra, o número e orientação das camadas, os tipos de fronteira e, ainda, analisar o efeito de perturbações, tais como, campos eletromagnéticos, tensão, dopagem e desordem [13]. Fornece, igualmente, informações sobre as propriedades térmicas, ou seja, é possível através desta técnica estimar a condutividade térmica do grafeno [11]. A análise do grafeno proporciona, ainda, uma visão estrutural para todos os alótropos com ligações  $sp^2$ , devido às suas bandas características no espectro de Raman [13].

#### 4.1.1 Fundamentos Teóricos da Dispersão Raman

A dispersão Raman é baseada em interações inelásticas de fótons por eletrões (ou outras excitações elementares) [13]. A perturbação introduzida por um fóton de energia  $\hbar\omega_L$  aumenta a energia total do estado para  $E_{GS} + \hbar\omega_L$ , onde  $E_{GS}$  corresponde à energia do estado fundamental. Geralmente,  $E_{GS} + \hbar\omega_L$  não corresponde a um estado estacionário próprio do sistema, por isso, o sistema é dito estar num nível de energia virtual. Classicamente, um nível de energia virtual corresponde a uma oscilação forçada dos eletrões com frequência  $\omega_L$ . O sistema não tendo um estado estacionário para uma energia de  $E_{GS} + \hbar\omega_L$ , o eletrão irá decair do nível instável para um estado estacionário com a emissão de um fóton [13].

No processo de interação do fóton incidente com o material, é possível ocorrer dois tipos de dispersão, a dispersão de Rayleigh e a dispersão Raman, esta última divide-se nos processos de Stokes e anti-Stokes. A dispersão de Rayleigh, que é o tipo de dispersão mais provável comparativamente aos dois processos de dispersão Raman, ocorre quando o sistema volta ao seu estado inicial por um processo de dispersão elástica, em que a frequência do fóton disperso é a mesma do fóton incidente. Este acontecimento tem o nome de dispersão elástica, no qual o fóton disperso pode ser diferente do fóton incidente apenas na sua direção e sentido de propagação.

A dispersão Raman acontece quando o fóton perde ou ganha parte da sua energia no processo de interação, deste modo, o fóton disperso tem uma energia inferior – processo de Stokes – ou superior – processo de anti-Stokes – à energia do fóton incidente,  $\hbar\omega_L$ .

No processo de Stokes, o sistema regressa a um estado estacionário correspondente a um estado vibracional excitado. A diferença entre a energia do fóton disperso e o fóton incidente corresponde à energia de um fonão,  $\hbar\omega_L - \hbar\omega_{Sc} = \hbar\Omega$ . No processo de anti-Stokes, o fóton incidente encontra a amostra num estado excitado vibracional, pelo que, depois da interação, o sistema retorna ao seu estado fundamental. O fóton disperso tem uma energia superior ao fóton incidente devido à aniquilação de um fonão, que é igual a  $\hbar\omega_{Sc} = \hbar\omega_L + \hbar\Omega$ .

Os processos de dispersão Raman descritos anteriormente são denominados como não ressonantes devido a  $E_{GS} + \hbar\omega_L$  não corresponder à energia de um estado estacionário (estado próprio) do sistema,

---

<sup>1</sup>A ressonância surge da dispersão intrínseca por parte dos eletrões  $\pi$ , os quais se encontram desemparelhados devido ao semipreenchimento da orbital  $p$  como consequência da formação da banda  $\pi$  [21].

<sup>2</sup>Na realidade, a dispersão Raman em fonões é, em grande parte, determinada pelos eletrões do cristal: como eles se movem, interferem e dispersam. Portanto, qualquer variação das propriedades eletrônicas, devido a defeitos, fronteiras, dopagem, campos magnéticos ou elétricos, afeta as posições, larguras e intensidades dos picos de Raman, permitindo desta forma sondar eletrões via fonões e vice-versa [13].

ou seja, a dispersão ocorre dentro do mesmo estado eletrônico. Por sua vez, se a energia do fóton igualar um nível específico de energia correspondente a um estado próprio do sistema, o processo torna-se ressonante e a intensidade aumenta significativamente dado a perturbação ser mais eficiente [13]. O processo ressonante ocorre, portanto, inter-estados eletrônicos do sistema.

Dado que o processo de Stokes é mais provável que o de anti-Stokes, a maioria dos espectros de Raman na literatura são medidas de Stokes. O espectro de Raman mede a intensidade da luz dispersa em função da diferença de energias entre o fóton incidente e o fóton disperso, o chamado desvio de Raman, que corresponde à energia do fonão envolvido no processo de interação. O desvio de Raman, cujas unidades deveriam ser de energia, é geralmente expresso em unidades inversas de comprimento, em  $\text{cm}^{-1}$  e é descrito por  $\Delta\omega = \lambda_L^{-1} - \lambda_R^{-1}$ , onde  $\lambda_L$  é o comprimento de onda da fonte de excitação, tipicamente de um laser, e  $\lambda_R$  é o comprimento de onda do espectro de Raman. O rácio Stokes/anti-Stokes depende da temperatura da amostra e é um método bastante comum para a monitorização local da temperatura em regime de equilíbrio térmico. Contudo, no grafeno, a natureza do processo ressonante tem que ser cuidadosamente analisada na comparação das intensidades Stokes/anti-Stokes, dado que, os processos de ressonância para o fóton incidente e o fóton disperso são diferentes, podendo, portanto, resultar numa estimativa incorreta da temperatura. Os processos de Raman estão intrinsecamente ligados ao sistema físico, visto que, cada material tem os seus modos próprios de vibração.

### 4.1.2 Espectroscopia de Raman no Grafeno

#### Teoria de Grupos

A análise das propriedades de simetria é de grande importância a fim de perceber quais as origens subjacentes ao fenómeno Raman no grafeno. Os fonões podem ser classificados de acordo com as suas representações irredutíveis segundo o grupo pontual à qual a célula unitária do grafeno pertence. A simetria do grafeno é descrita pelo grupo espacial  $P6/mmm$  ( $D_{6h}^1$ ) na notação de Hermann-Mauguin (Schoenflies) [79]. No centro da ZB, no ponto  $\Gamma$ , o vetor de onda do grupo é isomórfico para o grupo pontual ( $D_{6h}$ ). Os grupos pontuais isomórficos ao vetor de onda do grupo para todos os pontos de simetria da primeira ZB do grafeno são listados na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Grupo espacial e grupos pontuais para os pontos de maior simetria da primeira ZB do grafeno [79].

Grupo Espacial	$\Gamma$	$K$ ( $K'$ )	$M$
$P6/mmm$	$D_{6h}$	$D_{3h}$	$D_{2h}$

Os seis modos do grafeno transformam o ponto de simetria  $\Gamma$  segundo as representações  $E_{2g}$ ,  $B_{2g}$ ,  $E_{1u}$ ,  $A_{2u}$  do grupo pontual  $D_{6h}$ .

A representação irredutível  $\Gamma$  para as vibrações da rede no ponto  $\Gamma$  da primeira ZB é, portanto,  $\Gamma = E_{2g} + B_{2g} + E_{1u} + A_{2u}$  [13, 79]. Os modos  $E_{2g}$ ,  $E_{1u}$  são duplamente degenerados e os modos  $B_{2g}$ ,  $A_{2u}$  são não degenerados.  $E_{2g}$  e  $B_{2g}$  são modos óticos e  $E_{1u}$  e  $A_{2u}$  são modos acústicos. O único modo ativo em Raman é o  $E_{2g}$ , que corresponde às vibrações da sub-rede **A** relativamente à sub-rede **B** (Figura 4.1(A)), dando origem à banda G do espectro de Raman do grafeno ( $\Gamma^{\text{Raman}} = E_{2g}$ ). A dupla degenerescência do modo  $E_{2g}$  é consequência dos fonões TO e LO se encontrarem exatamente no ponto  $\Gamma$ . A degenerescência anterior é levantada na direção  $\Gamma K$  [13, 79].

Adicionalmente, os fonões óticos TO e a combinação dos fonões LO e LA próximos do ponto  $K$  contribuem significativamente para o espectro de Raman com as bandas D e 2D respetivamente. O fonão não degenerado TO é ativo em Raman e pertence à representação irredutível  $A'_1$  do grupo pontual  $D_{3h}$ . Para o modo totalmente simétrico  $A_{1g}$ , os seis átomos da rede hexagonal vibram no plano e em fase na direção radial (modo de respiração) resultando na formação da banda D no espectro de Raman. Os ramos LO e LA encontram-se no ponto  $K$  resultando num fonão duplamente degenerado com simetria  $E'$  [79].

#### Espectro de Raman do Grafeno

O espectro de Raman característico do grafeno é representado na Figura 4.2. As bandas mais proeminentes que caracterizam o espectro do grafeno são as bandas G e 2D, que ocorrem a  $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$  e a  $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$  respetivamente, para uma energia de excitação de 2,41 eV [13, 79]. Para o caso de uma amostra com elevada concentração de defeitos ou desordem, é registado o aparecimento

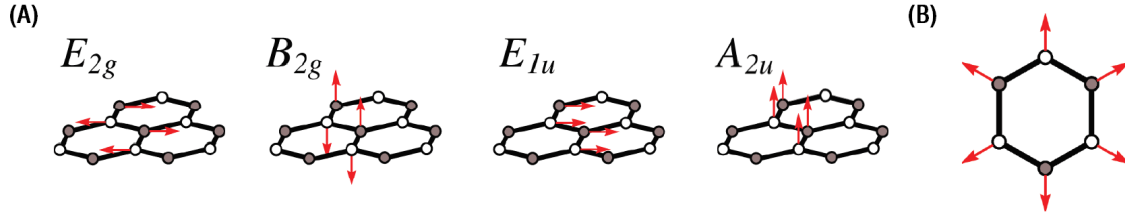


Figura 4.1: (A) Esquema dos deslocamentos atômicos para as quatro representações  $E_{2g}$ ,  $B_{2g}$ ,  $E_{1u}$ ,  $A_{2u}$  do grupo pontual  $D_{6h}$  para o ponto de simetria  $\Gamma$ . (B) Deslocamentos atômicos para o modo radial  $A_1'$  pertencente ao grupo pontual  $D_{3h}$  no ponto  $K$ . Adaptado de [13].

da intitulada banda induzida por defeitos, a banda D. A banda D surge a  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ , que é cerca de metade da banda 2D para a energia de excitação de 2,41 eV [13, 79].

Além da banda D, existe uma outra banda de baixa intensidade –  $D'$  – que é também induzida por defeitos que ocorre a  $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ . O seu sobretom a  $\sim 3250 \text{ cm}^{-1}$  é designado como  $2D'$ . A banda a  $\sim 2450 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída à combinação do fonão da banda D com um fonão do ramo LA que forma a banda  $D''$  (visível em amostras com elevada concentração de defeitos a  $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ ). A combinação destas duas bandas é indicada como  $D + D''$  [13].

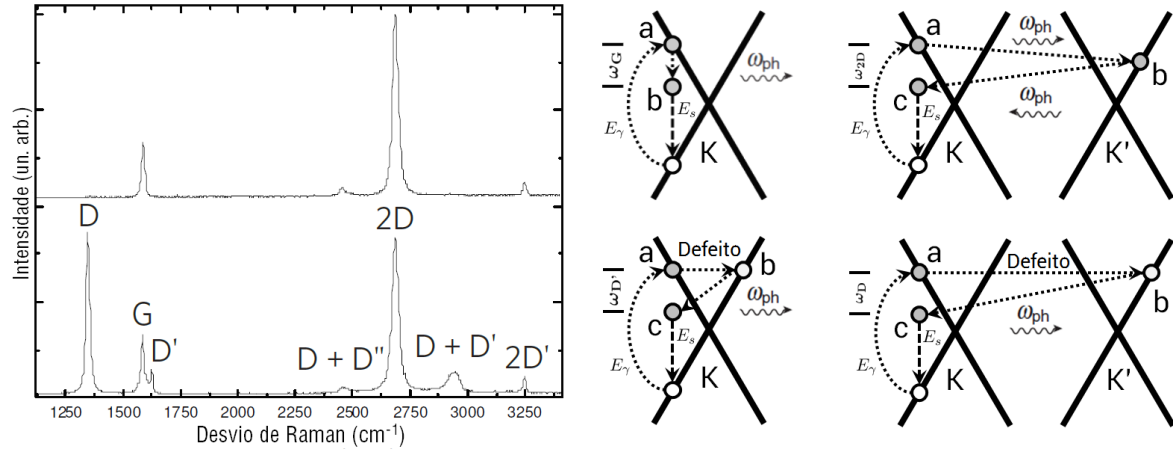


Figura 4.2: À esquerda, espectro de Raman de grafeno cristalino (cima) e de grafeno com elevada concentração de defeitos (baixo). Adaptado de [13]. À direita, processos de dispersão Raman que dão origem às bandas G, 2D, D' e D. Adaptado de [79].

### Modos Raman de 1ª Ordem

A banda G, que surge aos  $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ , é o único modo de primeira ordem ativo em Raman que provém do alongamento das ligações  $sp^2$  dos átomos de carbono. A Figura 4.2 à direita ilustra o mecanismo de dispersão Raman de primeira ordem que ocorre para a formação da banda. O eletrão no seu estado inicial, com vetor de onda  $\mathbf{k}$  próximo do ponto de simetria  $K$ , é excitado para a banda de condução designada pelo estado  $a$  através da absorção de um fóton com energia  $E_\gamma$ . O eletrão no estado excitado decai para o estado  $b$ , que é um estado virtual do sistema, com a emissão de um fonão de energia  $\omega_G$ . Após a emissão do fonão, o eletrão recombina-se com o buraco criado no início do processo e emite um fóton de energia  $E_s$  para o mesmo  $\mathbf{k}$  inicial.

### Modos Raman de 2ª Ordem

À exceção da banda G, as restantes bandas do espectro de Raman do grafeno advêm de processos de dispersão de segunda ordem. Ao contrário do processo de dispersão de primeira ordem, o processo de dispersão de segunda ordem implica o envolvimento de mais um evento dispersivo para a observação da banda.

As principais bandas que surgem do processo de dispersão de segunda ordem são as bandas D e 2D [13, 79]. A banda D ( $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ ), que corresponde ao modo de respiração radial dos anéis de



carbono (modo  $A_{1g}$ ), necessita de um defeito e de um fonão TO perto do ponto  $\mathbf{K}$  da ZB para a sua ativação [13]. Esta banda é proibida em grafeno cristalino devido à ausência de defeitos, ou seja, as regras de seleção não permitem a transição [21].

A banda 2D ( $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ ), que ocorre para cerca do dobro da frequência da banda D ( $\omega_{2D} \sim 2\omega_D$ ), surge do processo de segunda ordem que envolve dois fonões TO próximos do ponto  $\mathbf{K}$  e  $\mathbf{K}'$ . Esta banda é permitida em grafeno sem quaisquer defeitos ou desordem para sua ativação devido à conservação do momento entre dois fonões com vetores de onda simétricos, portanto, a regra de seleção  $\Delta\mathbf{q} = 0$  é satisfeita e esta banda é sempre presente no espectro de segunda ordem do grafeno [13, 79].

Ambas as bandas D e 2D exibem comportamento dispersivo, isto é, as suas frequências no espectro de Raman alteram-se em função da energia do laser incidente,  $E_\gamma$ . A frequência da banda D  $\omega_D$  aumenta linearmente com  $E_\gamma$  numa vasta gama de energias que inclui a gama visível. O declive  $\partial\omega_D/\partial E_\gamma \sim 50 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ , é cerca de metade do declive para a banda 2D, que é  $\partial\omega_{2D}/\partial E_\gamma \sim 100 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$  [79]. A partir do fenómeno de dispersão das bandas D e 2D, é possível aceder a um estado eletrónico de vetor de onda  $\mathbf{k}$  através da seleção da energia do laser. Ao aumentar a energia incidente relativamente ao ponto de Dirac, o vetor  $\mathbf{k}$  do eletrão afasta-se de  $\mathbf{K}$  e, portanto, o vetor  $\mathbf{q}$  correspondente ao fonão aumenta com o aumento de  $\mathbf{k}$ , resultando num aumento de energia do fonão segundo a dispersão do ramo TO na vizinhança do ponto  $\mathbf{K}$ . Devido ao facto do ramo TO ter um mínimo de frequência no ponto  $\mathbf{K}$ , o desvio de Raman de ambas as bandas D e 2D aumenta sempre com o aumento da energia do laser [79].

A origem do comportamento dispersivo nas frequências das bandas D e 2D é atribuído ao processo Raman de dupla ressonância (DR) [78, 79]. No processo DR, o acoplamento dos fonões de vetor de onda  $\mathbf{q}$  associados às bandas D e 2D dá-se, preferencialmente, aos estados eletrónicos de vetores de onda  $\mathbf{k}$ , tal que  $\mathbf{q} \simeq 2\mathbf{k}$  [78, 79]. Esta condição é imposta pela conservação do momento e ambos os vetores  $\mathbf{q}$  e  $\mathbf{k}$  são medidos com origem no ponto  $\mathbf{K}$ . O processo de DR, ilustrado na Figura 4.2 para as bandas D, 2D e  $D'$ , começa com um eletrão de vetor de onda  $\mathbf{k}$  na proximidade do ponto  $\mathbf{K}$  a ser excitado para o estado eletrónico  $\mathbf{a}$  na banda de condução após a absorção de um fóton de energia  $E_\gamma$ . Após o processo de excitação do eletrão, vários eventos dispersivos podem acontecer. Para a banda D, é emitido um fonão de vetor de onda  $\mathbf{q}$  com energia  $\omega_{ph}$  e o eletrão disperso fica no estado eletrónico  $\mathbf{b}$  com vetor de onda  $\mathbf{k} + \mathbf{q}$  para um ponto pertencente a  $\mathbf{K}'$  da ZB. O eletrão é, então, disperso de volta por um defeito para o estado virtual  $\mathbf{c}$  por emissão de um outro fonão. A retrodispersão altera o momento do eletrão em  $-\mathbf{q}$ , resultando no vetor de onda  $\mathbf{k}$ . O eletrão recombina-se com o buraco do estado inicial em  $\mathbf{k}$  emitindo um fóton de energia  $E_s$  no processo. O processo anterior consiste em dois processos de dispersão: um inelástico devido à emissão ou absorção de um fonão e um elástico causado por um defeito no cristal. Estes processos de dispersão podem ocorrer em qualquer ordem temporal, isto é, pode ocorrer primeiro uma dispersão elástica devido à presença de um defeito no cristal e depois uma dispersão inelástica com a emissão de um fonão. Para o caso da banda 2D, ambos os processos são inelásticos envolvendo dois fonões na proximidade do ponto  $\mathbf{K}$  [78, 79].

No processo de dispersão Raman de DR, duas condições de ressonância no mecanismo de três eventos dispersivos têm que ser satisfeitas, isto é, o estado intermédio  $\mathbf{k} + \mathbf{q}$  é sempre um estado eletrónico real, tal como qualquer um dos estados inicial ou final para  $\mathbf{k}$  [79]. No entanto, o processo DR Raman pode ocorrer também pela dispersão de buracos. Para o caso específico do grafeno, as bandas de valência e de condução são praticamente o espelho uma da outra relativamente à energia de Fermi, logo, é possível existir processos de Raman de tripla ressonância (TR), no qual os três processos de dispersão são ressonantes [79]. No mecanismo TR, em vez do eletrão ser retrodisperso por um fonão de vetor de onda  $-\mathbf{q}$ , o buraco é disperso por um fonão de vetor de onda  $+\mathbf{q}$ , por conseguinte, a geração do par eletrão-buraco é um processo ressonante, no qual, ambos os processos de dispersão para o eletrão e buraco são ressonantes. Finalmente, a recombinação do par eletrão-buraco dispersos na proximidade do ponto  $\mathbf{K}$ , irá ser entre um eletrão e um buraco em estados ressonantes perto de  $\mathbf{K}'$  [79]. A elevada intensidade da banda 2D comparativamente às outras bandas do espectro do grafeno é devida ao processo de tripla ressonância. Segundo o mecanismo TR nesta banda, ambos o eletrão e o buraco são dispersos juntamente com os dois fonões TO próximos de  $\mathbf{K}$ . O eletrão e o buraco são dispersos para  $\mathbf{K}'$  e recombina-se de forma ressonante para o mesmo vetor de onda  $\mathbf{k} + \mathbf{q}$  [79].

O mecanismo de dupla ressonância é denominado como processo inter-vale, pois, conecta dois pontos nas secções dos cones de Dirac nos pontos  $\mathbf{K}$  e  $\mathbf{K}'$ . Contudo, o mecanismo de dupla ressonância responsável pela banda  $D'$  é um processo intra-vale, o qual conecta dois pontos pertencentes a uma mesma secção circular do cone de Dirac no ponto  $\mathbf{K}$  (ou  $\mathbf{K}'$ ) [13, 79]. Na banda  $D'$  ( $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ ) o eletrão é disperso entre as bandas de valência e de condução para o mesmo cone situado no ponto  $\mathbf{K}$ . A transferência de momento provocada pelo defeito é reduzida e o fonão correspondente provém do

ramo LO próximo do ponto  $\Gamma$  [79]. A banda D' tem um sobretom a  $\sim 3250 \text{ cm}^{-1} - 2D'$  — que envolve dois fonões da banda D' no processo de dispersão, logo, e à semelhança da banda 2D, a conservação do momento entre os dois fonões com vetores de onda opostos permite a presença desta banda no espectro de Raman sem ser necessário um defeito para a sua ativação [13].

### 4.1.3 Dependência com a Temperatura

Com o aumento da temperatura no grafeno, os modos G e 2D desviam-se linearmente para números de onda inferiores para potências de excitação reduzidas [21,81]. No que diz respeito à largura a meia altura (FWHM<sup>3</sup>), intensidades e áreas das bandas em função da temperatura, o modo G regista um aumento da FWHM e um aumento da área, contrariamente à banda 2D, que embora aumente a FWHM, a sua área diminui com o aumento da temperatura devido à dispersão adicional dos fonões perto de  $K$  em consequência do decaimento dos fonões  $E_g$  em  $A_{2u}$  levando à formação de modos flexurais extra (ondulações) [81]. Estas alterações espectrais com a temperatura são explicadas pelo acoplamento eletrão-fonão, pelas interações anarmónicas fonão-fonão e pelo coeficiente negativo de expansão térmica do grafeno ( $-8,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (300 K)) [21,82].

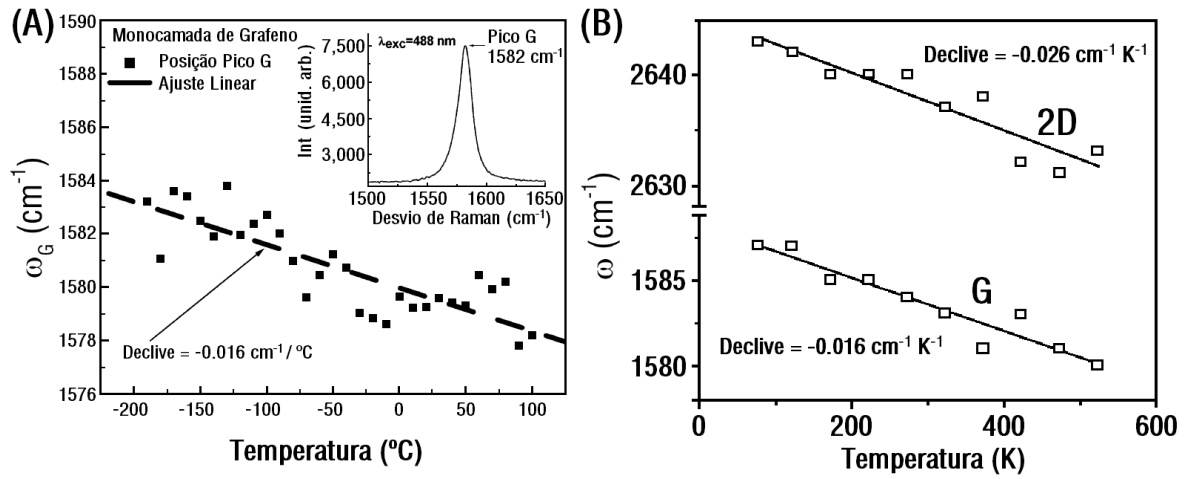


Figura 4.3: (A) Dependência com a temperatura do desvio da banda G. Adaptado de [12]. (B) Desvio das bandas G e 2D em função da temperatura. Adaptado de [81].

A dependência com a temperatura do desvio do modo G (2D) do grafeno, ilustrada na Figura 4.3, é representada pela seguinte relação:

$$\omega = \omega_0 + \chi T \quad (4.1)$$

onde  $\omega_0$  é a frequência harmónica do modo G (2D) quando a temperatura  $T$  é extrapolada para 0 K e  $\chi$  é o coeficiente de temperatura de primeira ordem, que define o declive da dependência linear [12]. O coeficiente de segunda ordem é relevante apenas no regime de altas temperaturas. O coeficiente de temperatura  $\chi$  determina o desvio na frequência do modo G (2D) quando a temperatura da amostra aumenta por 1 K.

A dependência da frequência dos fonões com a temperatura é uma manifestação dos termos anarmónicos da energia potencial da rede cristalina do cristal, a qual é determinada pelas constantes de potencial anarmónicas, pelo número de ocupação dos fonões e pela expansão térmica do cristal [12]. Os efeitos da temperatura podem ser divididos no desvio da energia intrínseca devido ao acoplamento anarmónico dos modos dos fonões e no desvio devido à contribuição da expansão térmica do cristal. Embora a expansão térmica seja resultado da anarmonicidade, o seu mecanismo físico está relacionado com a variação do volume do material. Deste modo, a variação da frequência  $\Delta\omega = \omega - \omega_0$  pode ser

<sup>3</sup> Full Width at Half Maximum

escrita como:

$$\begin{aligned}
 \Delta\omega &\equiv (\chi_T + \chi_V)\Delta T \\
 &= \left[\frac{\partial\omega}{\partial T}\right]_V \Delta T + \left[\frac{\partial\omega}{\partial V}\right]_T \Delta V \\
 &= \left[\frac{\partial\omega}{\partial T}\right]_V \Delta T + \left[\frac{\partial\omega}{\partial V}\right]_T \left[\frac{\partial\omega}{\partial T}\right]_P \Delta T.
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

Na expressão 4.2,  $\chi_T$  é definido como o desvio de energia intrínseca devido ao acoplamento direto dos modos dos fonões, ou seja, é o efeito intrínseco provocado pela variação temperatura no cristal, e  $\chi_V$  é o desvio devido à expansão térmica provocada por uma variação do volume do cristal. Analogamente a Calizo *et al.* [12], as medições neste trabalho foram realizadas a pressão constante em vez de a volume constante, portanto, o coeficiente de temperatura extraído tem ambas as contribuições de  $\chi_T$  e  $\chi_V$  tal que, o valor de  $\chi$  é dado pela soma de ambas as contribuições, logo  $\chi = \chi_T + \chi_V$ .

## 4.2 Microscopia de Varrimento Térmico

A miniaturização dos dispositivos necessita de técnicas de caracterização à nanoescala para resolver problemas como a dissipação térmica, o autoaquecimento localizado e as elevadas temperaturas resultantes da operação dos dispositivos que, por sua vez, comprometem o correto funcionamento [61]. Deste modo, a caracterização térmica a escalas inferiores a 100 nm torna-se essencial neste contexto. A microscopia de varrimento térmico (SThM) é uma ferramenta amplamente utilizada na investigação de materiais devido à sua elevada resolução espacial à escala nanométrica [83]. Esta técnica permite a medição de várias propriedades físicas dos nanomateriais, como a condutividade térmica, a temperatura, as propriedades termomecânicas e a resistência térmica de contacto entre materiais diferentes [61, 84].

O princípio de funcionamento do SThM é baseado no varrimento de um sensor térmico com uma ponta termicamente condutora (frequentemente utilizada como aquecedor) ao longo da superfície da amostra. A ponta está instalada num *cantilever* sensível a variações de força, que são monitorizadas através de um circuito de *feedback* de modo a manter uma força constante entre a ponta e a superfície da amostra ao longo do varrimento — funcionamento análogo ao da microscopia de força atómica (AFM<sup>4</sup>). Quando a ponta está em contacto com uma amostra a temperatura diferente, ocorre uma transferência de energia térmica entre a ponta e a superfície da amostra, alterando a temperatura do sensor [83]. A temperatura medida pelo sensor instalado no *cantilever* pode ser um termopar ou um termistor dependendo do seu modo de operação. A resolução espacial e térmica das medições é determinada pelo tamanho da ponta, a sua forma, os materiais que a constituem, as características do substrato e a quantidade de energia térmica transferida entre a ponta e a amostra [84].

A microscopia de varrimento térmico é, portanto, uma técnica relevante na caracterização térmica, que permite explorar as transferências de energia térmica em materiais à nanoescala, devido à sensibilidade intrínseca às propriedades locais do material (características da superfície) e à sua capacidade de propagação de ondas térmicas [83].

### 4.2.1 Modos de Operação

A junção das microscopias de força atómica e de varrimento térmico permitem uma análise simultânea topográfica e térmica do material, relacionando desta forma, as propriedades térmicas com as características da superfície [84]. Esta análise pode ser realizada em dois modos: microscopia de contraste de temperatura (TCM<sup>5</sup>) e microscopia de contraste de condutividade (CCM<sup>6</sup>) [85].

O componente crucial à operação desta técnica é a ponta térmica, que funciona juntamente como uma ponta convencional de microscopia de força atómica, e como um termómetro resistivo (ou como aquecedor no modo CCM). O varrimento da ponta pela superfície da amostra faz com que a sua resistividade varie de acordo com a temperatura da superfície [85]. Esta variação, causada pela deflexão do *cantilever* devido à diferença de temperaturas, é lida pela ponte de Wheatstone (circuito de *feedback*) de modo a retomar o equilíbrio termodinâmico entre a ponta e a amostra.

<sup>4</sup> Atomic Force Microscopy

<sup>5</sup> Temperature Contrast Microscopy

<sup>6</sup> Conductivity Contrast Microscopy

### Microscopia de Contraste de Temperatura

No modo TCM [85], a ponta térmica, que atua como um termómetro resistivo, varia a sua temperatura consoante a temperatura da amostra ao longo do varrimento da superfície. As variações da temperatura da ponta resultam, por conseguinte, na alteração da sua resistência. A temperatura de uma região pode ser medida através da injeção de uma corrente elétrica constante na ponta e medindo a sua resistência. Numa primeira instância, a ponta é colocada em equilíbrio térmico com a superfície da amostra e, portanto, a sua resistência é constante. Nesta fase, a resistência variável na ponte é ajustada de forma a que a diferença de potencial entre os seus terminais seja zero. De seguida, a temperatura da ponta varia ao longo do varrimento da superfície da amostra, pelo que, a variação correspondente na resistência da ponta afeta o equilíbrio da ponte, resultando, portanto, numa alteração da diferença de potencial aos terminais da ponte. Finalmente, esta diferença de potencial é usada para gerar a imagem no modo de contraste de temperatura.

A corrente que alimenta a ponta no modo TCM tem de ser suficientemente pequena de modo a não ocorrer autoaquecimento, dado que, a variação da resistência provocada pelo autoaquecimento causa erros na medição da temperatura. Ainda no modo TCM, a velocidade do varrimento utilizada é limitada pelo tempo que a ponta demora a atingir o equilíbrio térmico com a superfície da amostra.

### Microscopia de Contraste de Condutividade

No modo CCM [85], a ponta térmica atua como um aquecedor resistivo, à qual é aplicada energia suficiente de maneira a manter uma temperatura constante através do circuito de *feedback*. A energia necessária para manter a temperatura constante entre a ponta e a amostra é representativa da condutividade térmica local.

Quando a ponta aquecida, que é colocada a um valor de temperatura superior à temperatura da amostra, entra em contacto com a superfície da amostra, a energia térmica flui da ponta para a amostra resultando num arrefecimento da ponta. O circuito de *feedback* detetando esta variação, volta a equilibrar a diferença de potencial da ponte e restaura a resistência (ou temperatura) da ponta para o valor predefinido inicialmente. O contraste de condutividade térmica, que é proporcional ao fluxo térmico quando a ponta está em contacto com a amostra, é dado pela diferença de potencial aplicada à ponte para retomar o valor inicial da temperatura da ponta térmica.

O fluxo térmico entre a ponta e a amostra é controlado por três fatores: (i) condutividade térmica da amostra, (ii) área de contacto da ponta, (iii) diferença de temperatura entre a amostra e a ponta. Na maioria das amostras, as variações na área de contacto entre a ponta e a amostra são negligenciáveis e, devido à grande diferença de capacidades térmicas, a amostra mantém-se a temperatura constante. A diferença de temperaturas entre a ponta e a amostra também se mantém constante por intermédio do circuito de *feedback* que responde às variações de temperatura de modo a que esta se mantenha constante durante o varrimento. Consequentemente, as variações de fluxo são causadas apenas pelas variações da condutividade térmica da amostra.

À medida que a condutividade térmica varia ao longo do varrimento, a ponta térmica tende a alterar a sua temperatura. De modo a contrariar esta variação, a ponte de Wheatstone equilibra a diferença de potencial aplicada à ponta de forma a manter a temperatura constante de acordo com o seu valor estabelecido.

## Capítulo 5

# Métodos Experimentais

### 5.1 Descrição das Amostras

Neste trabalho foram analisadas três amostras de monocamada de grafeno em diferentes substratos adquiridas à empresa Graphenea [86]:

**Grafeno suspenso** Monocamada de grafeno suspenso sobre uma grelha de microscopia eletrónica de transmissão (TEM<sup>1</sup>). O grafeno foi crescido por CVD sobre folha de cobre e posteriormente transferido para a grelha TEM do tipo Quantifoil® 2/4: grelha de carbono de espessura 15 – 20 nm e perfurada com furos circulares de  $\varnothing 2\ \mu\text{m}$  espaçados de  $4\ \mu\text{m}$ . A grelha TEM apresenta um diâmetro de 3 mm e um revestimento de ouro.

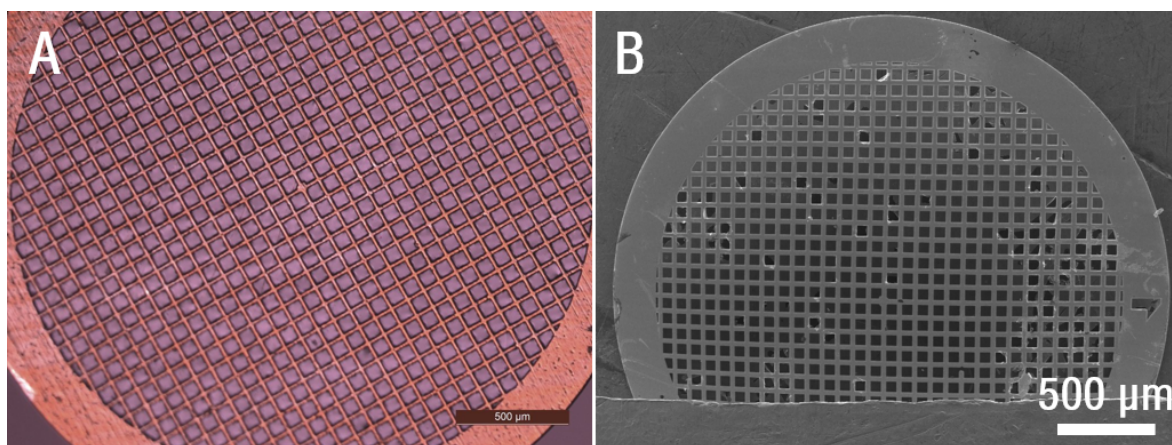


Figura 5.1: (A) Fotografia da grelha TEM onde está depositado o grafeno suspenso. Extraída de [86]. (B) Imagem SEM da grelha TEM onde está depositado o grafeno suspenso.

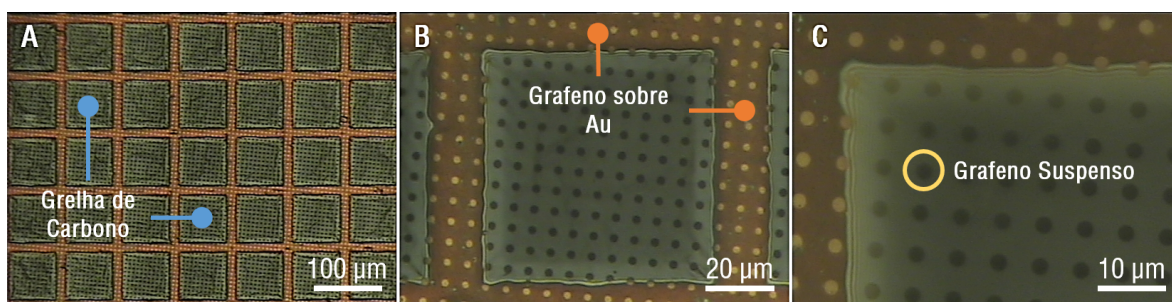


Figura 5.2: Grafeno suspenso sobre grelha TEM observado ao microscópio ótico com ampliações de 10 $\times$  (A), 50 $\times$  (B) e 100 $\times$  (C).

**Grafeno sobre SiO<sub>2</sub>/Si e Quartzo** Monocamada de grafeno crescido por CVD sobre folha de cobre e transferido para os substratos de SiO<sub>2</sub>/Si e quartzo de espessuras  $525 \pm 20\ \mu\text{m}$  (espessura SiO<sub>2</sub> de  $300 \pm 15\ \text{nm}$ ) e  $175\ \mu\text{m}$  respetivamente. Ambos de dimensões de  $10 \times 10\ \text{mm}$ .

<sup>1</sup> Transmission Electron Microscopy

## 5.2 Caracterização Experimental

### 5.2.1 Espectroscopia de Raman

A análise das amostras por espectroscopia de Raman foram realizadas no espectrômetro Jobin Yvon HR800, com um laser HeCd de linha 442 nm (2,81 eV). Os espectros foram adquiridos na configuração de retrodispersão no modo confocal usando uma rede de difração de 1800 linhas/mm, abertura da fenda de 200  $\mu\text{m}$  e em modo Stokes. A radiação proveniente do laser (dispersão de Rayleigh) foi filtrada usando dois filtros edge de alta e baixa rejeição para a radiação de 442 nm. Para focar a radiação laser na amostra foi usada uma objetiva de 100 $\times$  de abertura numérica ( $NA^2$ ) de 0,9. O diâmetro ( $D$ ) da área de incidência do laser, calculado para o comprimento de onda 442 nm ( $\lambda_L$ ), é de  $\sim 0,6 \mu\text{m}$  e é obtido pela seguinte equação:

$$D = 1,220 \frac{\lambda_L}{NA}. \quad (5.1)$$

O fator 1,220 presente equação 5.1 é derivado do cálculo da posição do primeiro anel circular escuro que circunda o disco central de Airy do padrão de difração para uma abertura circular.

A radiação retrodispersa recolhida pela objetiva é detetada por um sensor CCD arrefecido por um Peltier. A resolução espectral foi de  $\sim 0,7 \text{ cm}^{-1}$ .

O estudo com a temperatura foi feito no intervalo de 20 °C a 200 °C usando uma célula térmica de precisão  $\pm 0,1 \text{ °C}$ . Para este estudo foi selecionada uma potência incidente que garantisse que no tempo de aquisição de cada espectro a posição das bandas espectrais não se alterasse. Entre medições o laser era desligado de maneira a não provocar aquecimento adicional e para cada temperatura do intervalo eram esperados cerca de 10 minutos de modo a estabilizar a temperatura entre a amostra e a célula térmica.

O controlo para o estudo com a potência do laser foi possível usando os filtros de densidade neutra incorporados no espectrômetro juntamente com um medidor de potência. Para a medição da absorção ótica do grafeno suspenso foi usado um medidor de potência ótica (fotodetector de silício) colocado antes e após a passagem do feixe laser pela amostra.

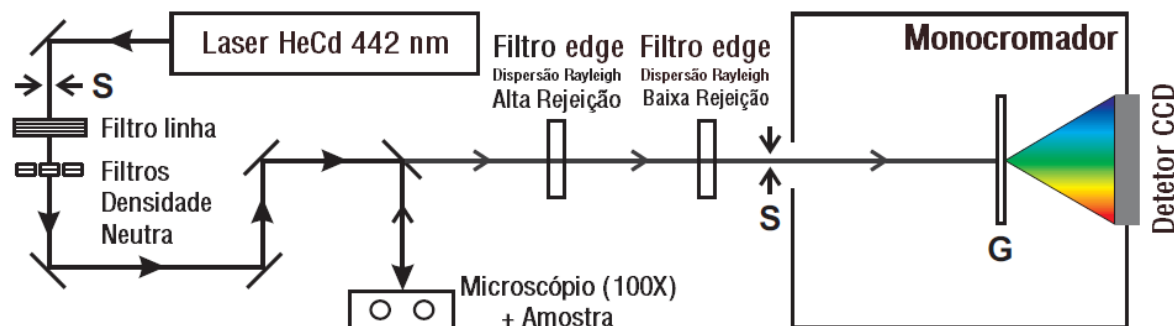


Figura 5.3: Esquema do espectrômetro (Jobin Yvon HR800) de Raman utilizado. Rede de Difração representada pela letra **G** e as fendas pela letra **S**.

### 5.2.2 Microscopia de Varrimento Térmico

O microscópio de varrimento térmico utilizado para as medições da topografia e do contraste de condutividade térmica das três amostras de grafeno referidas na secção 5.1 foi o PARK SYSTEMS XE7. As características da ponta estão descritas na tabela 5.1 e o esquema de funcionamento do microscópio é ilustrado na Figura 5.3, que inclui imagens de microscopia eletrônica de varrimento ( $SEM^3$ ) do *cantilever* e da ponta térmica, assim como um diagrama detalhado da configuração dos materiais que constituem a ponta térmica e as suas respetivas resistências. As medições foram realizadas à temperatura e atmosfera ambiente.

Os resultados das medições do contraste de condutividade térmica nas condições fornecidas na realização deste trabalho oferecem apenas uma análise qualitativa das regiões que são mais ou menos condutores da amostra, ou seja, não é possível obter informação acerca dos valores intrínsecos das

<sup>2</sup>Numerical Aperture

<sup>3</sup>Scanning Electron Microscopy



Tabela 5.1: Especificações técnicas da ponta térmica do PARK SYSTEMS XE7.

Material <i>Cantilever</i>	Silício
Dimensões <i>Cantilever</i> (μm)	150 × 60 × 1
Altura Ponta (μm)	~ 12
Raio Ponta (nm)	≤ 100
Resistência (Ω)	~ 200 – 600
Coefficiente Térmico de Resistividade (Ω °C <sup>-1</sup> )	~ 1
Resolução (nm)	50
Corrente Máxima (mA)	2
Temperatura Máxima (°C)	200
Constante de Elasticidade (N m <sup>-1</sup> )	~ 0,45
Frequência de Ressonância (kHz)	~ 48

condutividades térmicas dos materiais. A análise quantitativa da condutividade térmica é impossibilitada por diversos mecanismos, tais como, conhecimento insuficiente da geometria local entre a ponta e a amostra no que concerne à variação do contacto da superfície da ponta com a rugosidade e formato da amostra, a condução através da camada de água adsorvida entre a ponta e a amostra, a atmosfera na região da ponta, a radiação por parte da ponta e a condução pelo *cantilever*. Todos estes mecanismos envolvidos no processo de medição impedem a quantificação do fluxo térmico entre a ponta e a amostra. Para permitir uma análise da condutividade térmica ou leitura da temperatura local da amostra, é utilizado um método que envolve a calibração de todo o microscópio através do uso de uma ponta térmica específica em amostras cujas propriedades são conhecidas. Este método não considera os efeitos dos mecanismos descritos anteriormente, contudo, esta é a única abordagem que possibilita a realização das medições.

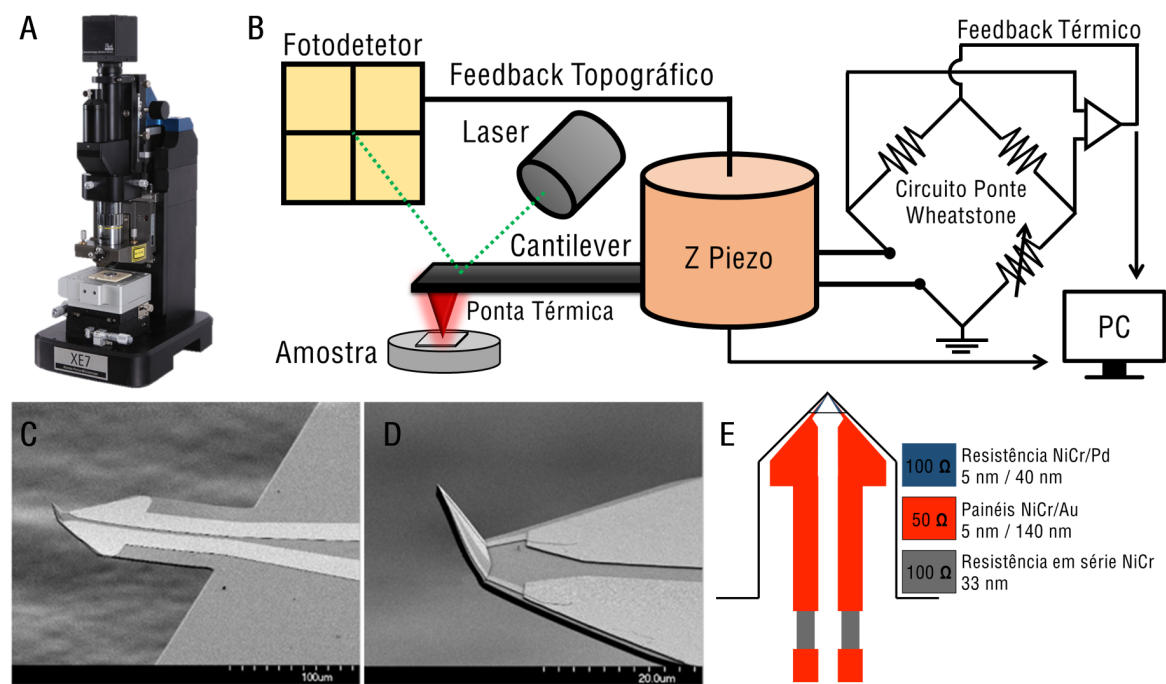


Figura 5.4: (A) Microscópio de varrimento térmico PARK SYSTEMS XE7. (B) Esquema do funcionamento do microscópio de varrimento térmico no qual o elemento resistivo na forma de “V” é instalado na ponta do *cantilever*. A distância entre a ponta e a amostra é monitorizada pelo sistema AFM convencional e forma uma das partes do sistema que devolve o *feedback* topográfico da amostra. O circuito de *feedback* térmico é controlado pela ponte de Wheatstone que ajusta e equilibra a diferença de potencial da ponte de modo a medir o contraste de condutividade térmica. (C) Imagem SEM do *cantilever* e da ponta térmica ilustrando os painéis de NiCr/Pd. (D) Ampliação da imagem em (C) pormenorizada na ponta térmica e nos seus contactos de NiCr/Pd. (E) Esquema detalhado dos materiais constituintes da ponta térmica e respetivas resistências. Adaptado de [85].

## Capítulo 6

# Resultados e Discussão

### 6.1 Microscopia de Varrimento Térmico em Grafeno suspenso e sobre substratos

Antes de analisar os resultados obtidos da microscopia de varrimento térmico é necessário ter em consideração alguns aspetos devido ao modo de operação desta técnica. Embora o SThM permita elevadas resoluções espaciais e de temperatura, a precisão das medidas de contraste de condutividade térmica são afetadas pela topografia da superfície da amostra. Esta dependência do fluxo térmico ponta-amostra e da resistência térmica de contacto com a topografia causa o aparecimento de artefactos na medição do contraste de condutividade térmica. O artefacto observado mais frequentemente consiste num “efeito negativo” entre a topografia e o contraste de condutividade térmica. Este “efeito negativo” é consequência da variação da rugosidade da superfície amostral quando a área de contacto entre a ponta e a superfície é alterada durante o varrimento. Esta rugosidade, que altera a distância ponta-amostra e varia a área de contacto, traduz-se em artefactos nos contrastes de condutividade térmica. Por conseguinte, se tivermos um aumento de área de contacto da ponta com a amostra causado por um declive negativo topográfico, teremos um aumento do fluxo térmico ponta-amostra resultando num aumento fictício do contraste de condutividade térmica. Este aumento não é devido a uma maior condutividade térmica do material, mas sim, consequência das variações topográficas da amostra.

#### 6.1.1 Grafeno Suspenso

De modo a realizar uma análise de SThM mais precisa no sentido de averiguar a presença de grafeno sobre os furos, a amostra de grafeno suspenso foi sujeita a uma análise de SEM.

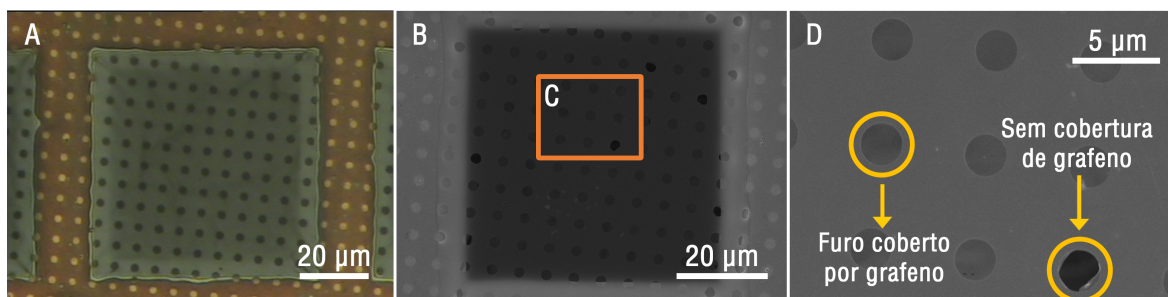


Figura 6.1: **(A)** Imagem ao microscópio ótico do grafeno sobre a grelha TEM. **(B)** Imagem SEM de (A). **(D)** Imagem SEM da zona C ilustrando os estados de cobertura do grafeno.

Na Figura 6.1(B) observa-se a cobertura praticamente total de grafeno por cima dos furos e, segundo a Figura 6.1(D), verifica-se a presença de um único furo sem estar coberto por grafeno. Perante os resultados SEM podemos prosseguir à análise por SThM.

A análise por SThM da amostra de grafeno suspenso segundo as Figuras 6.2 e 6.3 revela zonas de contraste mais claras tanto a nível topográfico, como de contraste de condutividade térmica nas regiões dos furos. As Figuras 6.2(A) e 6.3(A) mostram pequenos desníveis da ordem dos 100 nm que indicam deformação da grelha perfurada, contudo, os contrastes de condutividade térmica segundo as Figuras 6.2(B) e 6.3(B) mostram claramente que nas zonas perfuradas onde se encontra o grafeno suspenso há maior condutividade térmica. Uma análise mais pormenorizada do grafeno sobre os furos do canto inferior e superior direito é detalhada nas Figuras 6.4 e 6.6 respetivamente.



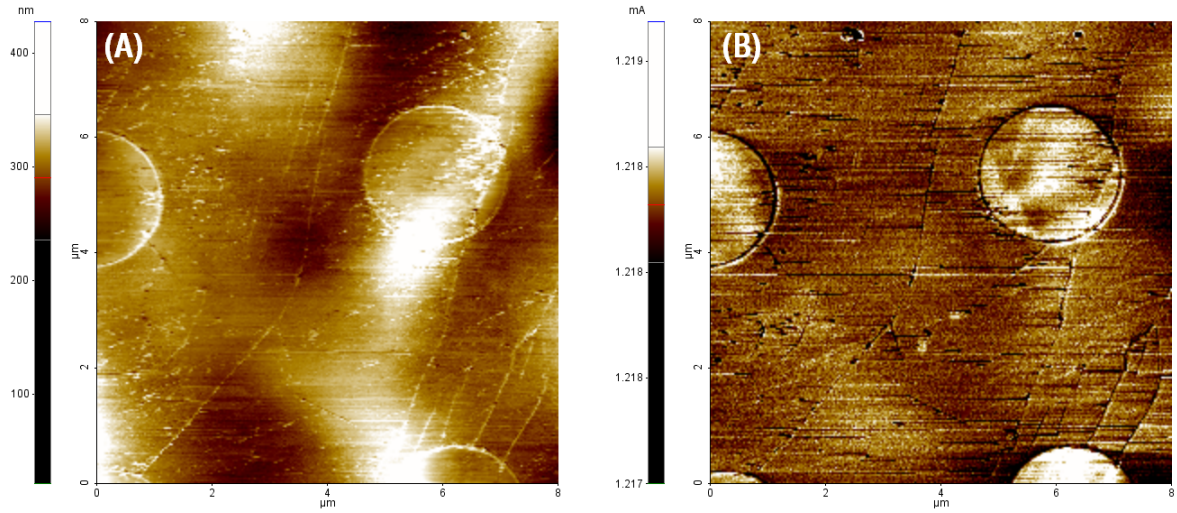


Figura 6.2: (A) Topografia e (B) contraste de condutividade térmica do grafeno suspenso.

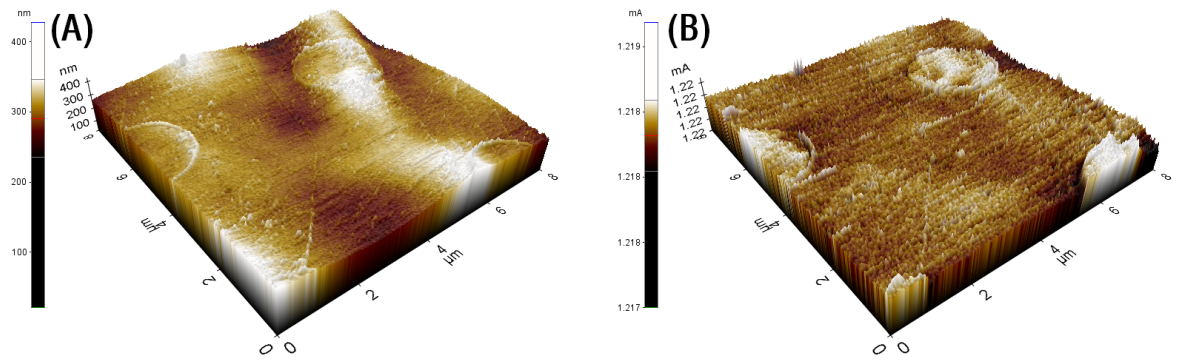


Figura 6.3: Perspetiva tridimensional da topografia (A) e contraste de condutividade térmica (B) obtidas da Figura 6.2(A) e (B) respetivamente.

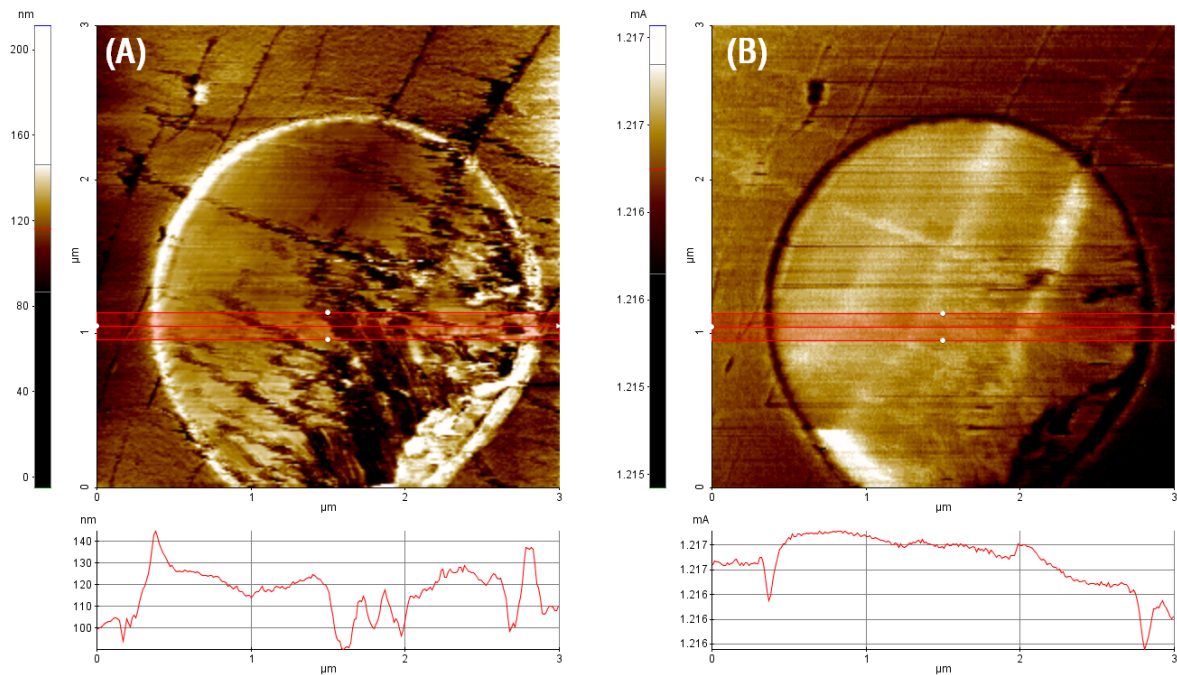


Figura 6.4: Ampliação no furo do canto inferior direito da Figura 6.2 onde (A) corresponde à topografia e (B) ao contraste de condutividade térmica do grafeno suspenso.

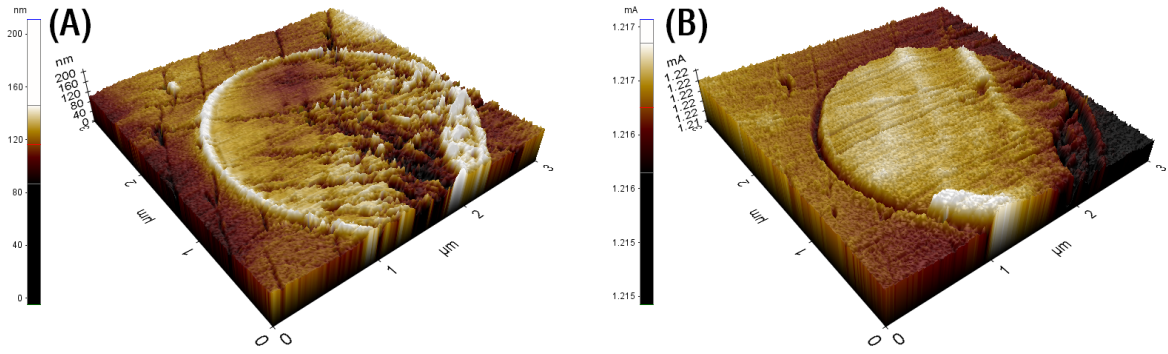


Figura 6.5: Perspetiva tridimensional da topografia (A) e contraste de condutividade térmica (B) obtidas da Figura 6.4(A) e (B) respetivamente.

As Figuras 6.4(A) e 6.5(A) permitem observar que dentro do furo é registado um aumento do nível de deposição do grafeno. A partir da linha de perfil da Figura 6.4(A) é registado um aumento de cerca de 40 nm desde o início do varrimento até à zona de fronteira do furo. Este aumento, visível em torno de todo o furo, deve-se à acumulação e enrugamentos de grafeno aquando da transferência. A linha de perfil mostra igualmente que o plano dentro do furo está cerca de 25 nm mais elevado que o plano circundante do lado exterior do furo, ilustrando portanto, a deposição do grafeno. Observam-se também algumas imperfeições da deposição do grafeno dentro do furo que são visíveis nas zonas mais escuras das Figuras 6.4(A) e 6.5(A). Tendo em conta o contraste de condutividade térmica segundo as Figuras 6.4(B) e 6.5(B) é evidenciado um contraste mais claro dentro de todo o furo, indicando maior condutividade térmica do grafeno sobre o furo comparativamente à zona exterior. A linha de perfil da Figura 6.4(B) demonstra, de igual modo, o aumento da corrente elétrica fornecida à ponta térmica assim que o varrimento atinge a zona do furo. É possível ainda observar nas Figuras 6.4(B) e 6.5(B) que em torno do furo há uma diminuição da corrente elétrica fornecida à ponta térmica. A diminuição da corrente, quando associada ao aumento topográfico em torno do furo é marca do artefacto do “efeito negativo”. Neste caso, à medida que a ponta térmica vai subindo, a sua área de contacto com a amostra diminui e, portanto, há menor transferência de energia térmica.

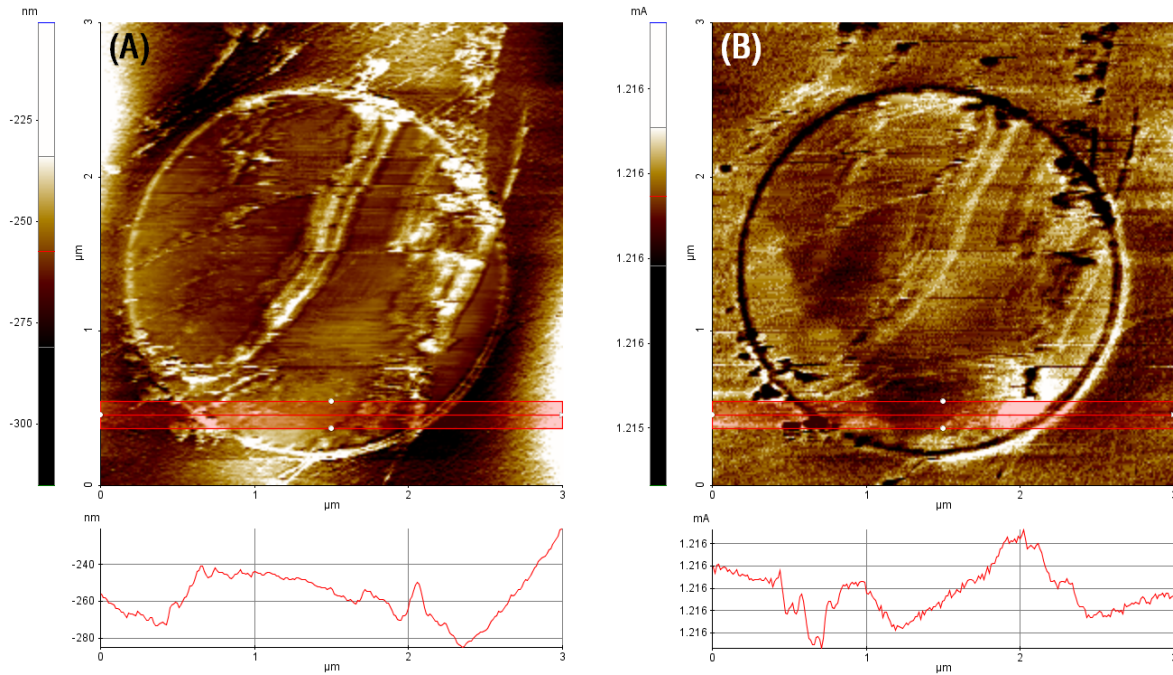


Figura 6.6: Ampliação no furo do canto superior direito da Figura 6.2 onde (A) corresponde à topografia e (B) ao contraste de condutividade térmica do grafeno suspenso.

A análise do furo do canto superior direito da Figura 6.2 segundo as Figuras 6.6 e 6.7 revela resultados análogos aos do furo da Figura 6.4. São observadas zonas topográficas mais elevadas



associadas a contrastes de condutividade térmica mais claros dentro do furo do que fora deste. No centro do furo é possível observar enrugamentos de grafeno que estão igualmente associados a um contraste de condutividade térmica mais claro, indicando portanto, maior condutividade térmica. As linhas de perfil das Figuras 6.6(A) e 6.6(B) mostram que o aumento topográfico de cerca de 20 nm quando o varrimento atinge a fronteira do furo coincide com o aumento de corrente que é visível nas zonas mais claras de contraste de condutividade térmica. Isto significa que o aumento da corrente elétrica fornecida à ponta térmica não se deve a qualquer efeito topográfico, mas resulta efetivamente de um aumento da condutividade térmica no referido local. Mais uma vez se observa o artefacto do “efeito negativo” em torno do furo que é explicado pela diminuição da área de contacto e, por conseguinte, da menor transferência de energia térmica entre a ponta e a amostra aquando do varrimento pela zona de fronteira do furo.

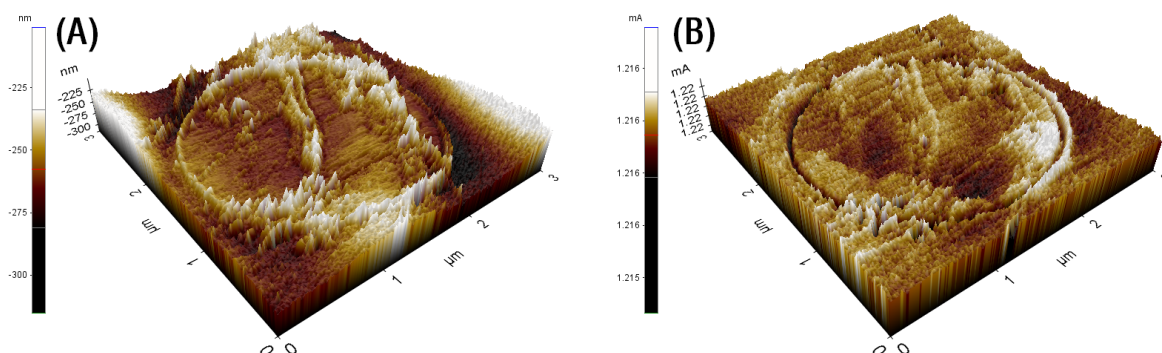


Figura 6.7: Perspetiva tridimensional da topografia (A) e contraste de condutividade térmica (B) obtidas da Figura 6.6(A) e (B) respetivamente.

Esta análise permite concluir que o grafeno é melhor condutor térmico sobre os furos que na vizinhança destes (sobre substrato). Tal está em concordância com os valores das condutividades térmicas reportados até ao momento em que o grafeno suspenso apresenta maior condutividade térmica que o grafeno sobre substrato.

### 6.1.2 Grafeno sobre Ouro

Tal como no caso do grafeno suspenso, o grafeno sobre substrato de ouro foi analisado por SEM de modo a interpretar com maior precisão as características do substrato.

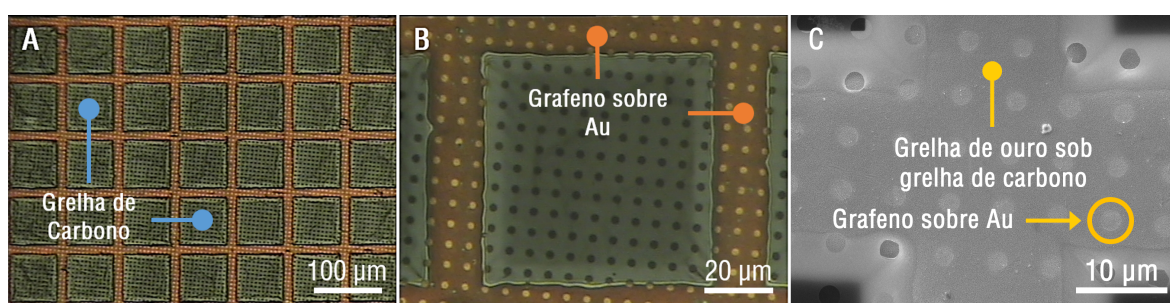


Figura 6.8: (A) e (B) Imagem ao microscópio ótico do grafeno sobre a grelha TEM. (C) Imagem SEM da grelha de ouro e da localização do grafeno sobre o ouro.

É possível observar na Figura 6.8 a grelha de ouro sob a grelha de carbono, em que, o grafeno encontra-se sobre substrato de ouro nas zonas perfuradas delineadas pela grelha de carbono. De maneira a localizar as regiões de grafeno e para uma melhor compreensão dos contornos do substrato foi realizada uma análise por SThM da amostra.

A análise por SThM da zona ilustrada pela Figura 6.8(C) é apresentada nas Figuras 6.9 e 6.10. A análise da topografia segundo a Figura 6.9(A) e 6.10(A) e a respetiva linha de perfil mostra que a região da grelha de ouro deforma a grelha de carbono de maneira que estas se encontram cerca de 0,5  $\mu\text{m}$  acima do plano onde se verifica a presença de grafeno suspenso. Dada a reduzida espessura da grelha de carbono (15 – 20 nm) comparativamente ao aumento topográfico registado provocado

pela deposição do ouro ( $\sim 0.5 \mu\text{m}$ ), iremos considerar no decorrer da análise que esta espessura de carbono é desprezável na condução térmica. O varrimento ao longo da linha de perfil topográfica mostra que na região dos furos de ouro são registadas umas pequenas depressões. O mesmo se observa para os restantes furos localizados sobre a zona clara da amostra. Tendo em conta o contraste de condutividade térmica segundo a Figura 6.9(B) e 6.10(B), regista-se um aumento de corrente em toda a região onde foi depositado o ouro, que é concordante com o aumento topográfico na mesma região. Temos, por conseguinte, que a região onde está depositado o ouro é mais condutora que as regiões em redor ( $\kappa = 317 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  a 300 K [67]). É igualmente observado que nas zonas dos furos o contraste é superior, tendo sido analisados os 4 furos centrais mais detalhadamente.

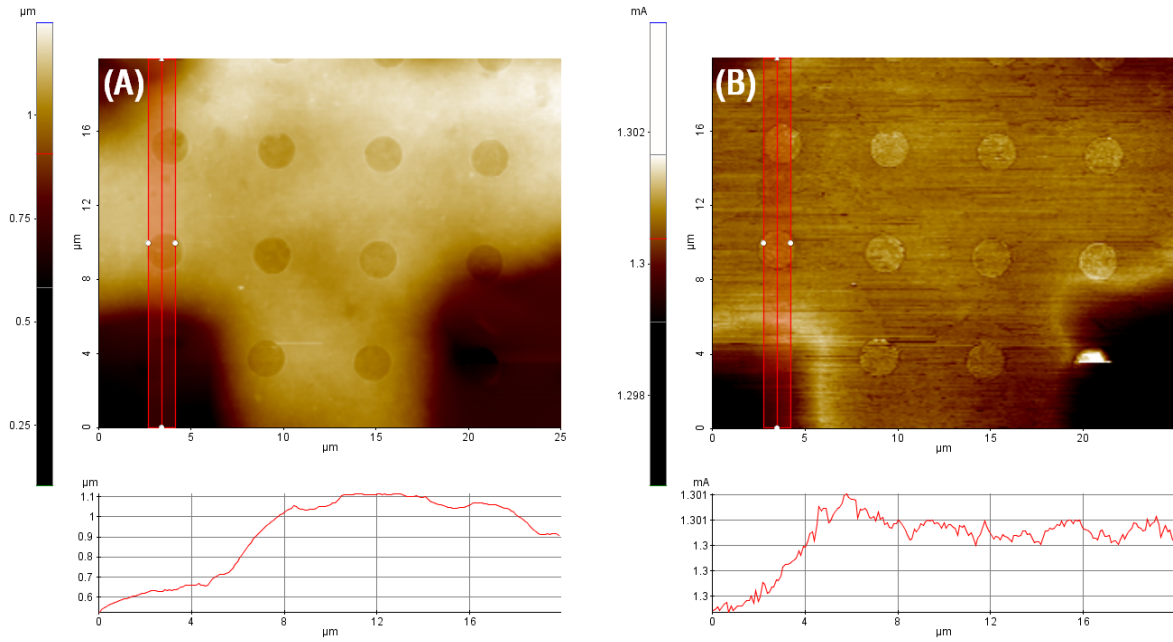


Figura 6.9: (A) Topografia e (B) contraste de condutividade térmica do grafeno sobre ouro e na zona de interface entre a grelha de ouro e a grelha de carbono onde está depositado o grafeno suspenso.

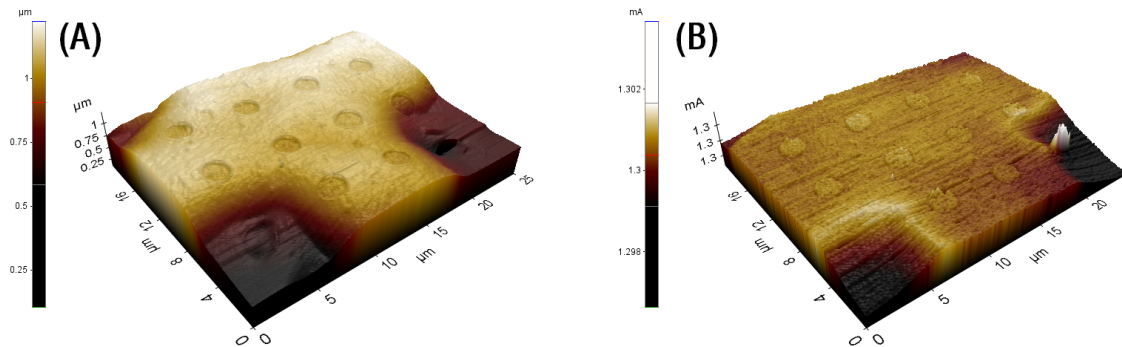


Figura 6.10: Perspetiva tridimensional da topografia (A) e contraste de condutividade térmica (B) obtidas da Figura 6.9(A) e (B) respetivamente.

Segundo as Figuras 6.11(A) e 6.12(A) e respetiva linha de perfil topográfica é possível observar que os 4 furos onde está depositado o grafeno se encontram a cerca de 50 nm de profundidade comparativamente à altura da grelha. Em relação ao contraste de condutividade térmica dado pelas Figuras 6.11(B) e 6.12(B) e respetiva linha de perfil é observado que nas regiões dos furos são registados maiores valores de corrente, indicando maior condutividade térmica.

Contudo, tendo em conta os perfis topográficos e de contraste de condutividade térmica, não é possível concluir inequivocamente se o aumento da corrente fornecida à ponta térmica resulta do já explicado artefacto do “efeito negativo” resultante da topografia da amostra, ou se efetivamente se verifica um aumento de condutividade térmica do material analisado. Em busca de um esclarecimento relativamente a esta questão, foi analisado um dos furos com maior grau de detalhe.

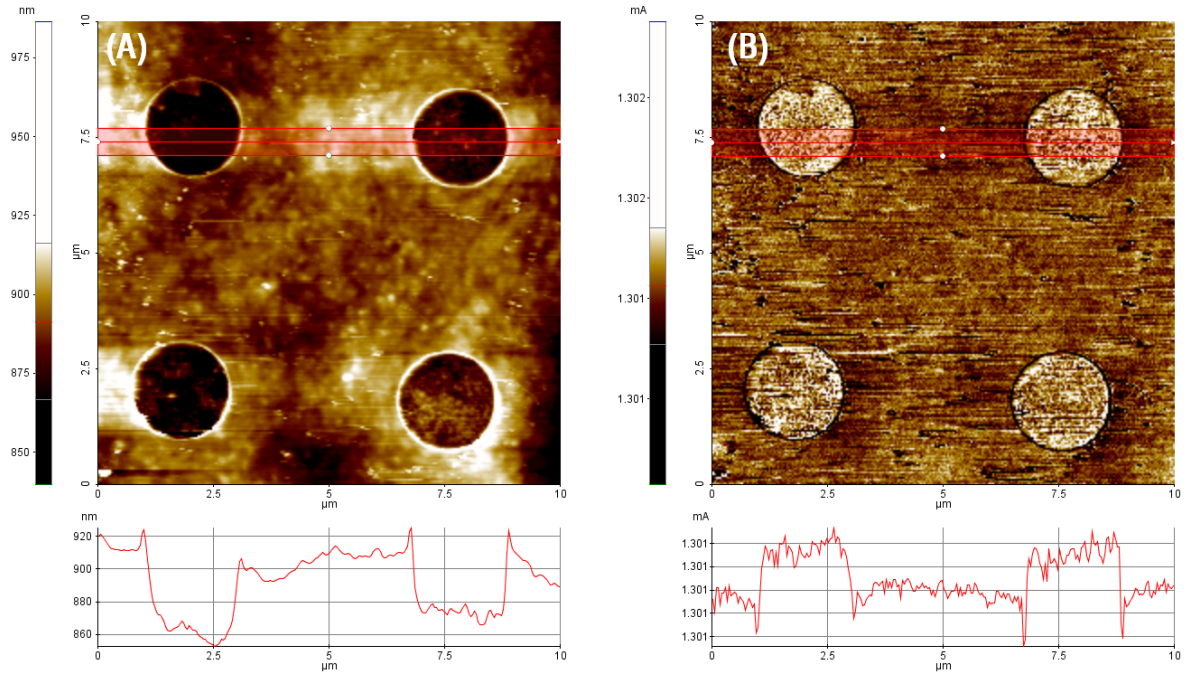


Figura 6.11: Ampliação na zona central da Figura 6.9 onde (A) corresponde à topografia e (B) ao contraste de condutividade térmica do grafeno sobre ouro.

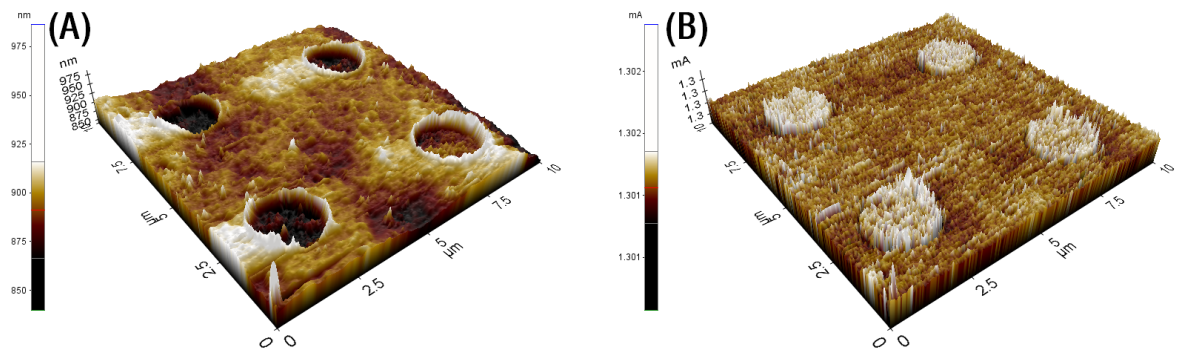


Figura 6.12: Perspetiva tridimensional da topografia (A) e contraste de condutividade térmica (B) obtidas da Figura 6.11(A) e (B) respetivamente.

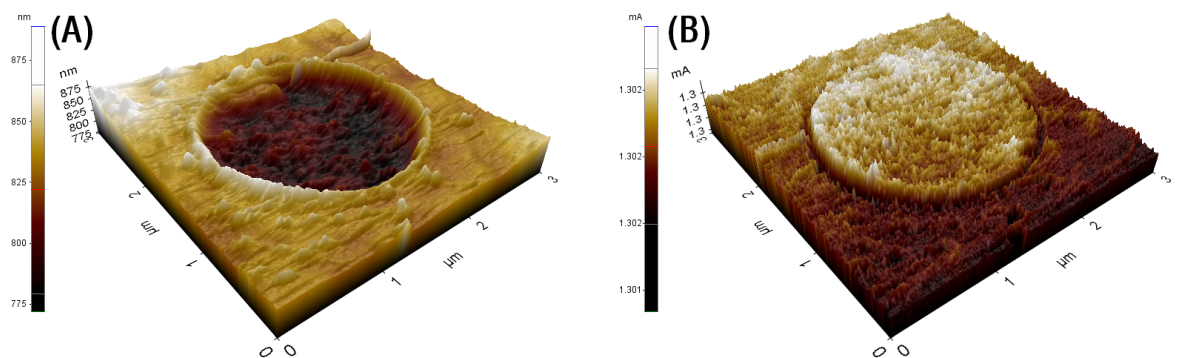


Figura 6.13: Perspetiva tridimensional da topografia (A) e contraste de condutividade térmica (B) obtidas da Figura 6.14(A) e (B) respetivamente.



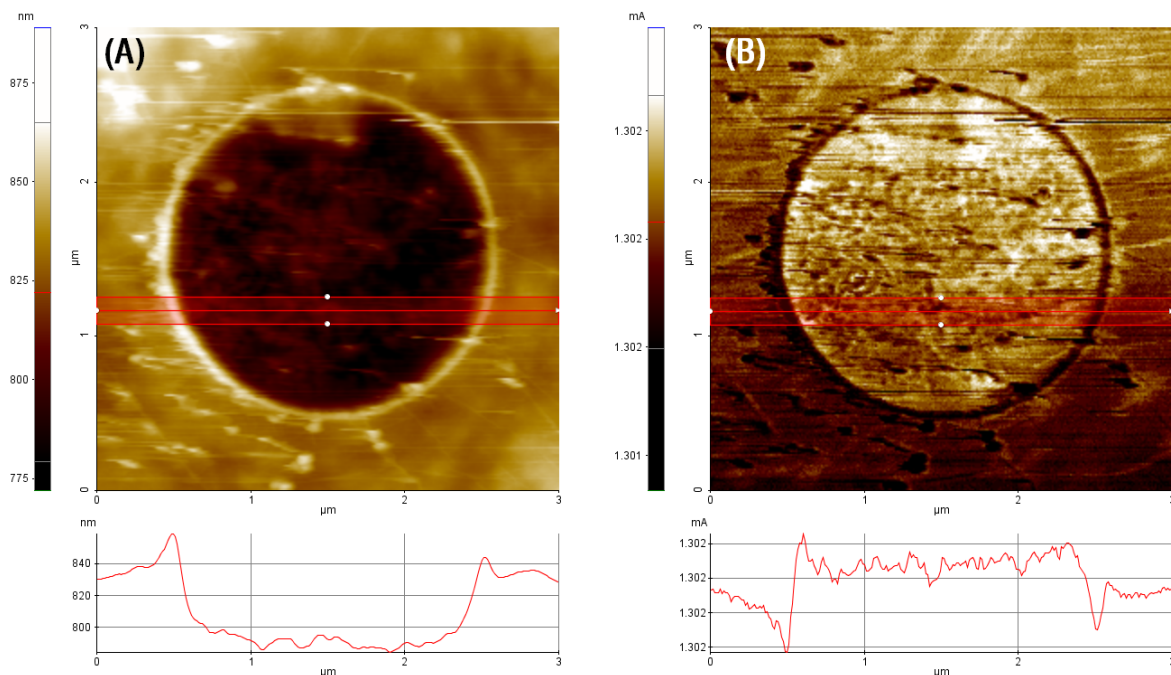


Figura 6.14: Ampliação numa zona circular da Figura 6.11 onde (A) corresponde à topografia e (B) ao contraste de condutividade térmica do grafeno sobre ouro.

As Figuras 6.13 e 6.14 permitem observar com maior detalhe os contornos topográficos da deposição do grafeno sobre o ouro. Constata-se pela linha de perfil da Figura 6.14(A) as oscilações topográficas dos contornos do grafeno sobre o substrato de ouro, pelo que se confirma a existência do artefacto do “efeito negativo”. A análise por SThM do grafeno sobre substrato de ouro foi inconclusiva na medida em que não foi possível inferir nada em relação aos contrastes de condutividade térmica do grafeno sobre o substrato de ouro, tendo sido esta impossibilitada devido à presença do artefacto do “efeito negativo”.

### 6.1.3 Grafeno sobre $\text{SiO}_2/\text{Si}$

A análise por SThM no grafeno sobre o substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  segundo as Figuras 6.15 e 6.16 mostra que a deposição do grafeno sobre o  $\text{SiO}_2$  é homogénea. Esta uniformidade da deposição do grafeno é visível na linha de perfil topográfico da Figura 6.16(A) que mostra uma oscilação de cerca de 2 nm ao longo de um varrimento de 45  $\mu\text{m}$ . A mesma homogeneidade é verificada na Figura 6.16(B) para o contraste de condutividade térmica e respetiva linha de perfil. A análise das Figuras 6.15 e 6.16 permitiu verificar a boa deposição de grafeno, em consequência não foi observado qualquer contraste a nível topográfico ou de condutividade térmica. Para tal, foi inspecionada a zona de fronteira entre o limite da deposição do grafeno e do substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  segundo as Figuras 6.17 e 6.18.

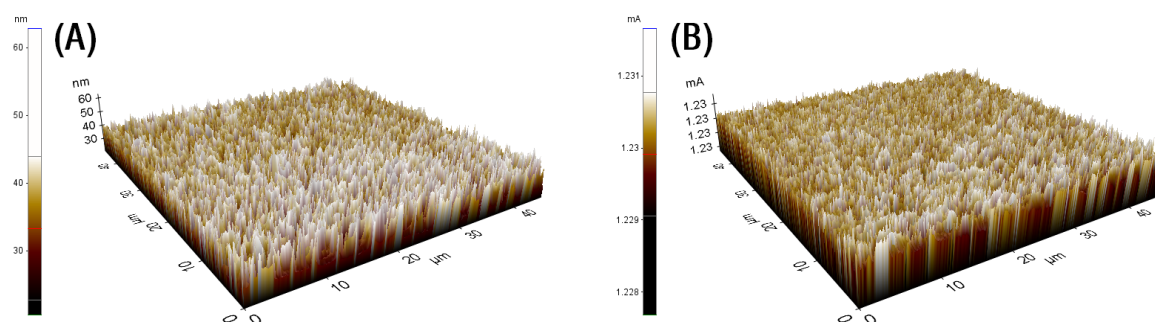


Figura 6.15: Perspetiva tridimensional da topografia (A) e contraste de condutividade térmica (B) obtidas da Figura 6.16(A) e (B) respetivamente.

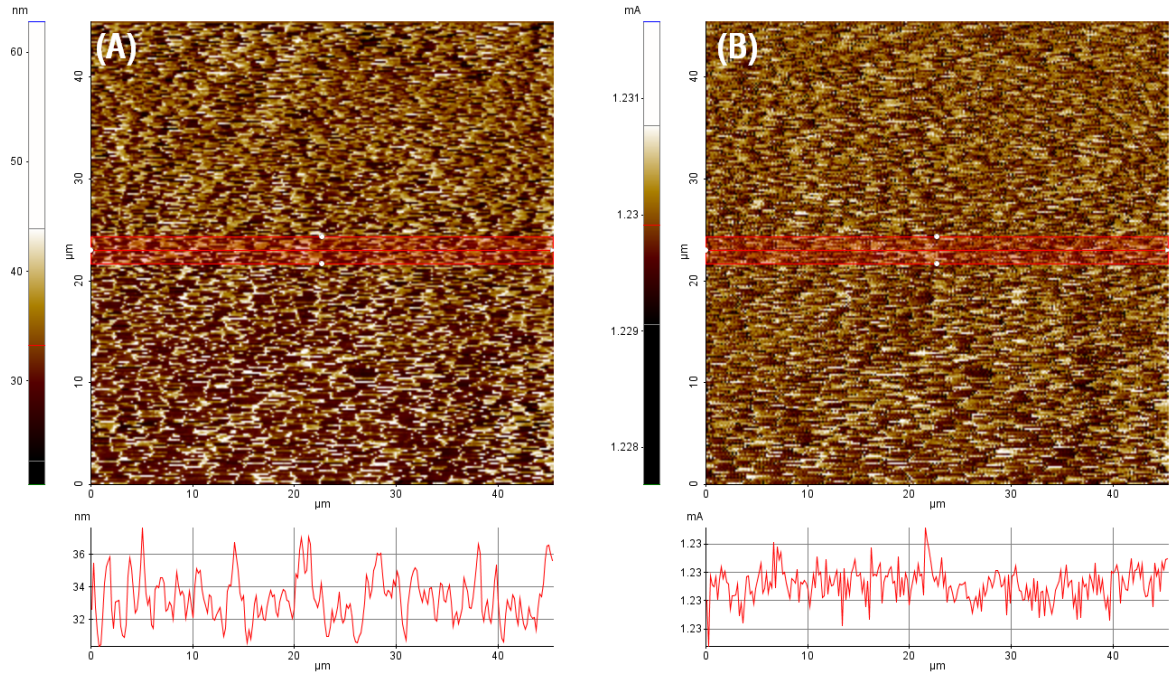


Figura 6.16: (A) Topografia e (B) contraste de condutividade térmica do grafeno sobre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

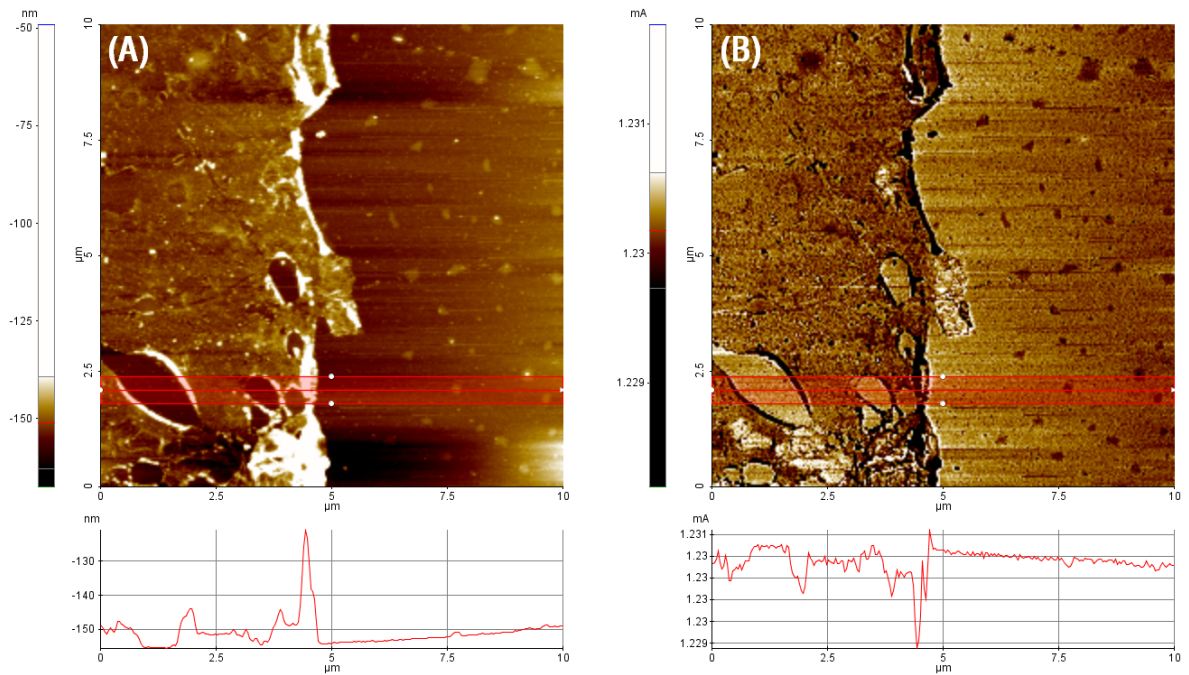


Figura 6.17: (A) Topografia e (B) contraste de condutividade térmica do grafeno sobre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , na zona de interface e no substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

A análise da zona de fronteira segundo as Figuras 6.17 e 6.18 permite observar a elevada deterioração do grafeno nesta região. A Figura 6.17(A) e 6.18(A) e respetiva linha de perfil mostram que a zona onde foi depositada a camada de grafeno encontra-se a uma altura superior comparativamente ao substrato. Verifica-se na zona de fronteira a elevada concentração de enrugamentos e ruturas de grafeno (zonas claras), sugerindo a sua deterioração e baixa qualidade cristalina. Tendo em conta o contraste de condutividade térmica dado pela Figura 6.17(B) e 6.18(B) e respetiva linha de perfil, observa-se que as zonas de enrugamentos e ruturas apresentam contrastes menores e portanto têm menor condutividade térmica que a deposição mais uniforme do grafeno. Verifica-se, igualmente, que o substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  apresenta um contraste de condutividade maior que o grafeno ( $\kappa_{\text{Si}} = 148$

$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  a 300 K [67]). O contraste de condutividade térmica menor para o grafeno na zona de fronteira é devido a vários fatores. Em primeira instância temos que devido ao facto do grafeno estar inserido num substrato os seus modos de vibração flexurais fora do plano (ZA) são dispersos por este, logo não contribuem para a condutividade térmica. De seguida, temos a redução adicional da condutividade térmica em consequência da elevada concentração de defeitos estruturais associados às regiões de rutura, enrugamentos e tamanhos de grão reduzidos. Estes defeitos estruturais contribuem para o aumento da dispersão de fronteira amortecendo os modos de vibração de baixa frequência, de modo a que, a conjugação de todos estes fatores têm repercussões de uma maneira negativa para a condutividade térmica do grafeno.

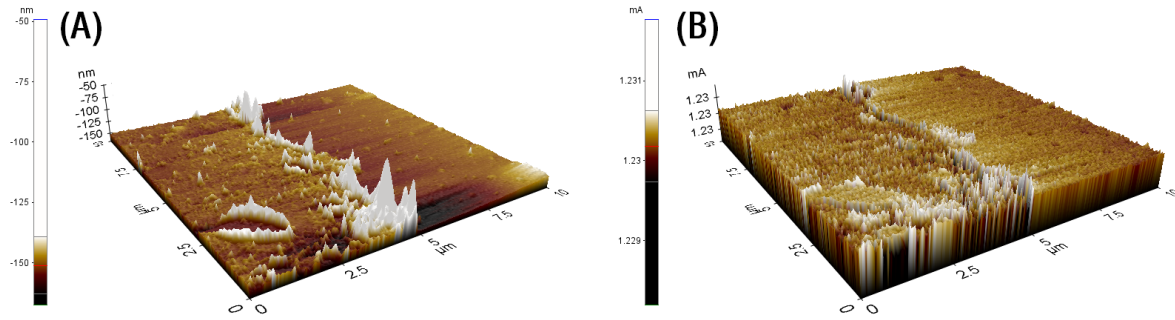


Figura 6.18: Perspetiva tridimensional da topografia (A) e do contraste de condutividade térmica (B) obtidas da Figura 6.17(A) e (B) respetivamente.

#### 6.1.4 Grafeno sobre Quartzo

Analogamente ao grafeno sobre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , a análise por SThM no grafeno sobre o substrato de quartzo segundo as Figuras 6.19 e 6.20 permitiu observar a deposição homogênea do grafeno. A uniformidade da deposição de grafeno é visível na linha de perfil topográfico da Figura 6.20(A) que mostra uma variação de cerca de 1 nm ao longo de um varrimento de 10  $\mu\text{m}$ . Contudo, é possível observar zonas semelhantes a ranhuras nas quais há uma interrupção da deposição de grafeno em cerca de 4 nm de profundidade. Estas falhas de deposição sugerem ser devidas ao término do floco de grafeno. A amostra de quartzo apresenta uma curvatura de 20  $\mu\text{m}$  [86], a qual pode criar tensões longitudinais de tração que podem provocar a rutura do floco. A mesma homogeneidade é verificada na Figura 6.19(B) e 6.20(B) para o contraste de condutividade térmica. É observado um contraste de condutividade térmica superior nas zonas das ranhuras que é devido ao artefacto do “efeito negativo” do varrimento topográfico nas mesmas.

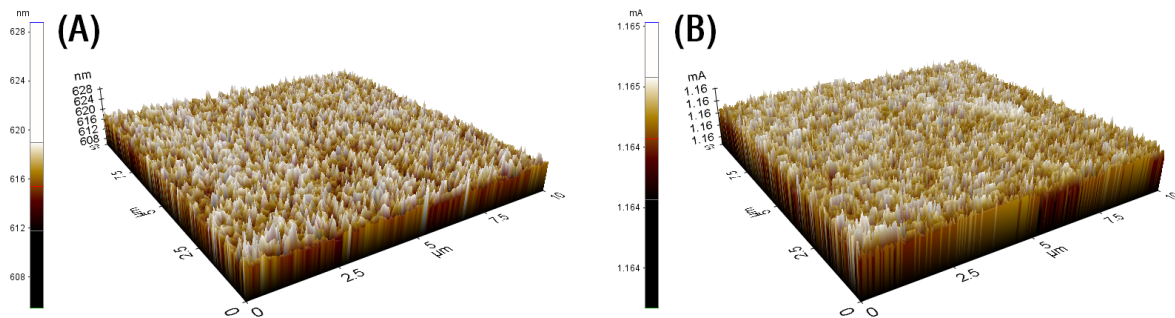


Figura 6.19: Perspetiva tridimensional da topografia (A) e do contraste de condutividade térmica (B) obtidas da Figura 6.20(A) e (B) respetivamente.



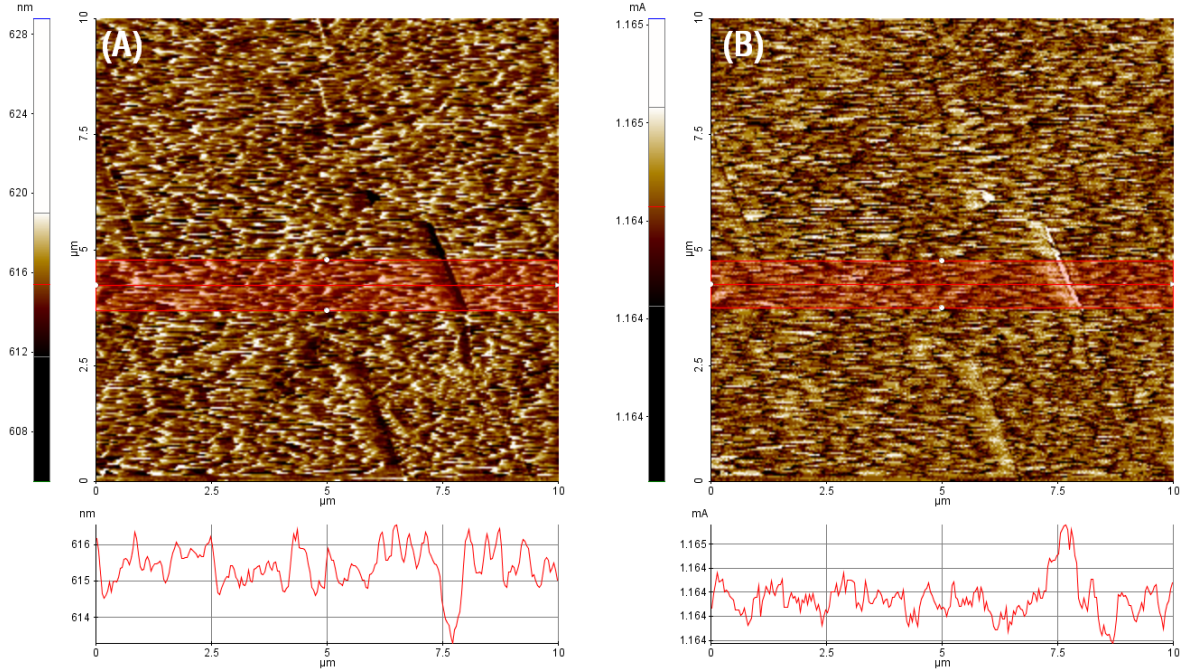


Figura 6.20: (A) Topografia e (B) contraste de condutividade térmica do grafeno sobre quartzo.

## 6.2 Espetroscopia de Raman dependente da Potência e da Temperatura em Grafeno suspenso e sobre substratos

A determinação da condutividade térmica do grafeno através da técnica de termometria optotérmica de Raman envolve o estudo da dependência da frequência das bandas G ou 2D com a temperatura e com a potência das três amostras de grafeno. O estudo com a temperatura é realizado a potência constante e, por sua vez, o estudo com a potência é realizado à temperatura ambiente. A absorção do feixe laser pela amostra induz um aquecimento local que aumenta a temperatura da amostra no centro e na vizinhança do *spot* do laser. Esta temperatura local provocada pela absorção laser pode ser determinada recorrendo ao valor do coeficiente térmico. A absorção pela camada de grafeno depende diretamente do seu coeficiente de absorção, pelo que é necessário conhecer o seu valor para o estudo da dependência do desvio da frequência das bandas G e 2D com a potência. O uso desta técnica em grafeno sobre substratos envolve, igualmente, o conhecimento da absorção/transmissão dos substratos devido à absorção/reflexão do laser por estes. Esta quantificação foi realizada para o comprimento de onda de 442 nm.

### 6.2.1 Grafeno Suspenso

As medições em função da temperatura e da potência foram realizadas com o feixe laser focado no centro do furo do grafeno suspenso. Nesta configuração, o vetor de fluxo de energia térmica é ao longo da direção radial de modo a igualar a simetria do feixe do laser. A transmissão ótica do grafeno suspenso é medida através da colocação do medidor de potência ótica antes do grafeno suspenso — de modo a medir a potência incidente — e depois do grafeno suspenso — de modo a medir a potência transmitida. Sabendo que a reflexão por parte do grafeno é inferior a 0,1% [19] e, portanto, é negligenciável, a potência  $Q$  em percentagem absorvida pelo grafeno suspenso é obtida pela diferença entre a potência incidente pelo laser ( $P_{\text{laser}}$ ) e a potência transmitida pelo grafeno suspenso ( $P_{\text{grafeno}}$ ) sobre a potência incidente, isto é,  $Q(\%) = \frac{P_{\text{laser}} - P_{\text{grafeno}}}{P_{\text{laser}}} (\times 100)$ . O valor da absorção ótica obtido de  $3,1 \pm 0,8\%$  para o comprimento de onda de 442 nm após 20 medições é equiparável ao valor obtido de  $\sim 2,3\%$  por Nair *et al.* [19] para o comprimento de onda de 450 nm.

Os espectros de Raman em função da temperatura estão ilustrados na Figura 6.21. O varrimento térmico dos 20 aos 200 °C foi realizado à potência do laser incidente de 1,1 mW pelas razões já discutidas na secção 5.2.1 nas condições das medidas. Não são observáveis quaisquer bandas associadas a defeitos em função da temperatura, revelando tratar-se de uma amostra de grafeno de elevada

qualidade cristalina.

Os coeficientes da temperatura extraídos para as bandas G e 2D (identificados na Figura 6.22(A)), são, respetivamente,  $\chi_G^{\text{Susp}} = -(4,43 \pm 0,09) \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  e  $\chi_{2D}^{\text{Susp}} = -(8,82 \pm 0,16) \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Os resultados experimentais indicam uma maior sensibilidade às variações da temperatura da banda 2D comparativamente à banda G. As frequências das bandas G e 2D extrapoladas para a temperatura de 0 K são  $\omega_G^{\text{Susp}} = 1596 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  e  $\omega_{2D}^{\text{Susp}} = 2744 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  respetivamente. Este desvio para menores valores de frequência com o aumento de temperatura deve-se ao aumento da amplitude das vibrações. Este efeito tem maior influência na banda 2D tendo em conta os processos que a originam discutidos anteriormente.

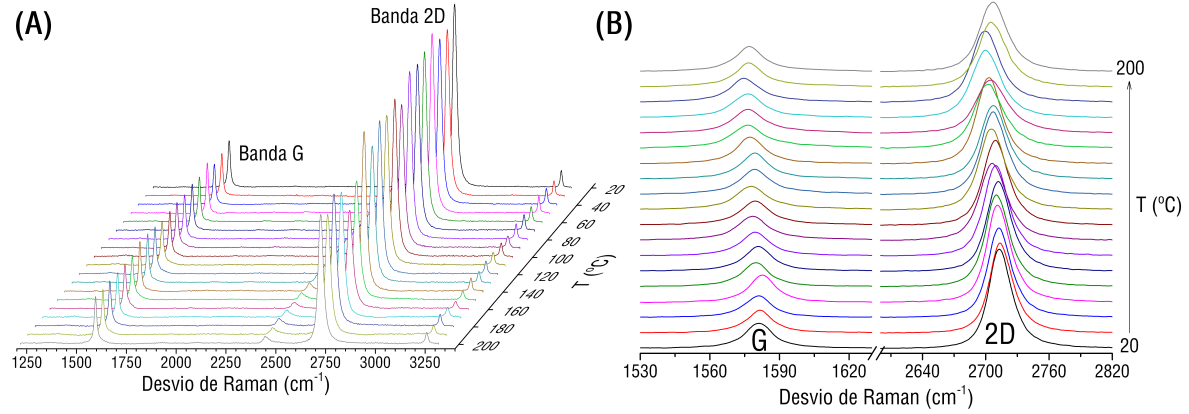


Figura 6.21: (A) Espectros de Raman em função da temperatura do grafeno suspenso com a identificação das bandas G e 2D. (B) Ampliação na região espectral das bandas G e 2D de (A).

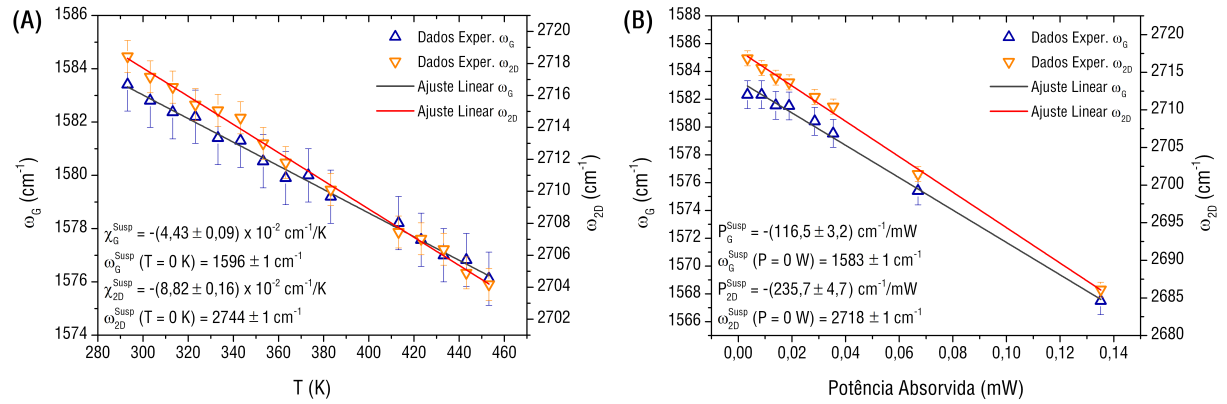


Figura 6.22: Desvio da frequência das bandas G e 2D em função da temperatura (A) e da potência absorvida (B) do grafeno suspenso. Respetivos declives e ordenadas no origem em (A) e (B).

A Figura 6.22(B) mostra a dependência da frequência das bandas G e 2D com a potência absorvida pelo grafeno. A potência absorvida é determinada sabendo o coeficiente de absorção do grafeno (3,1%) e a potência incidente do laser. Os coeficientes da potência para as bandas G e 2D são, respetivamente,  $P_G^{\text{Susp}} = -(116,5 \pm 3,2) \text{ cm}^{-1} \text{ mW}^{-1}$  e  $P_{2D}^{\text{Susp}} = -(235,7 \pm 4,7) \text{ cm}^{-1} \text{ mW}^{-1}$ . As frequências das bandas G e 2D extrapoladas para a potência de 0 W são  $\omega_G^{\text{Susp}} = 1583 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  e  $\omega_{2D}^{\text{Susp}} = 2718 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  respetivamente. O comportamento linear do desvio das frequências para menores energias é devido ao aumento da temperatura local do grafeno com o aumento da potência incidente e, por conseguinte, da potência absorvida. Os resultados experimentais mostram que, quer para o aquecimento local por incidência do laser, quer por fonte térmica, a dependência com estas grandezas é linear.

O estudo em função da temperatura das larguras a meia altura e das áreas integradas de ambas as bandas é registado na Figura 6.23. Verifica-se que com o aumento da temperatura, as FWHM das bandas G e 2D aumentam, e, no que concerne às áreas integradas, a banda G aumenta a sua área, e a banda 2D diminui. A diminuição da área integrada da banda 2D é justificada pela dispersão adicional dos fonões na vizinhança de **K** em consequência da formação de modos flexurais extra [81]. Estas variações são devidas a vários fatores como o alargamento natural, o acoplamento elétron-fonão,

interações anarmônicas fonão-fonão e pelo coeficiente negativo de expansão térmica do grafeno.

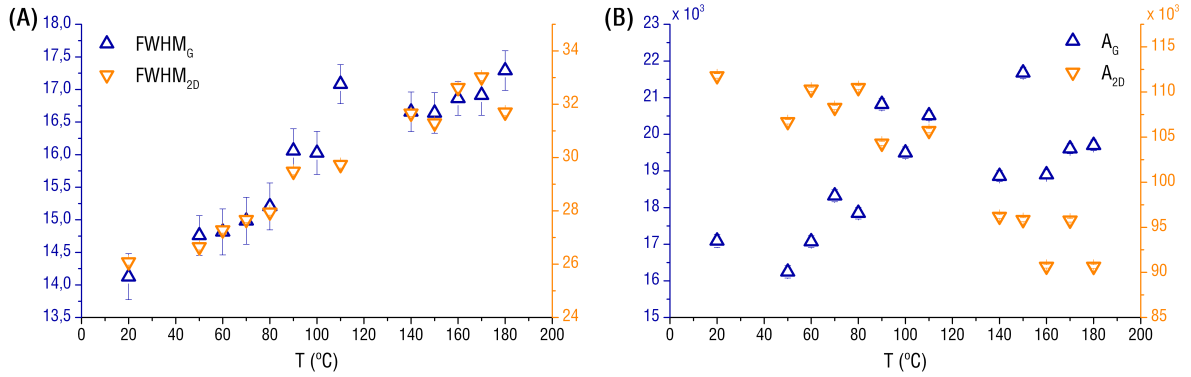


Figura 6.23: (A) Larguras a meia altura e (B) áreas integradas em função da temperatura das bandas G e 2D do grafeno suspenso.

### 6.2.2 Grafeno suportado em Ouro

As medições em função da temperatura e da potência foram realizadas com o laser focado no centro da abertura onde está depositado o grafeno sobre o ouro, tal como é indicado pela Figura 6.8(C) e pela análise por microscopia de varrimento térmico. Os espectros de Raman em função da temperatura estão ilustrados na Figura 6.24. O varrimento térmico foi realizado à potência incidente de 4.4 mW, neste caso foi necessário aumentar a potência para obter sinal que viabilizasse o estudo térmico.

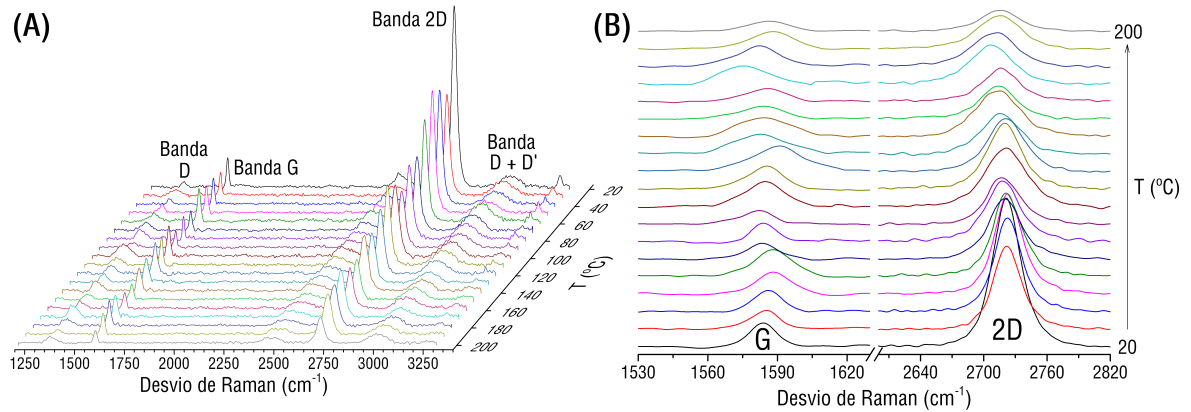


Figura 6.24: (A) Espectros de Raman em função da temperatura do grafeno sobre ouro com a identificação das bandas G e 2D. (B) Ampliação na região espectral das bandas G e 2D de (A).

É possível observar na Figura 6.24(A) a presença das bandas associadas a defeitos: D e D + D'. O aparecimento destas bandas está relacionada com a deposição do grafeno sobre o substrato de ouro. Esta deposição é bastante irregular pelo que os enrugamentos concluídos pela análise de SThM estão na origem das bandas de defeitos. Adicionalmente, a irregularidade da deposição pode originar maior quantidade de defeitos estruturais, contribuindo para o crescimento das bandas.

De modo a quantificar a energia total absorvida pelo grafeno estando este sobre o substrato de ouro, é necessário saber a percentagem de reflexão a 442 nm do substrato. Aos 442 nm o ouro reflete  $\sim 35\%$  da radiação [88], ou seja, após a primeira absorção no grafeno da potência incidente, é somada a esta a contribuição da percentagem de reflexão do ouro da potência que é transmitida pelo grafeno e que volta a ser absorvida por este.

Os coeficientes da temperatura extraídos das bandas G e 2D do grafeno sobre o ouro (identificados na Figura 6.25(A)), são, respetivamente,  $\chi_G^{\text{Au}} = -(3.45 \pm 0.20) \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  e  $\chi_{2D}^{\text{Au}} = -(8.91 \pm 0.18) \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Verifica-se, tal como no grafeno suspenso, a maior sensibilidade às variações da temperatura da banda 2D comparativamente à banda G. As frequências das bandas G e 2D extrapoladas para a temperatura de 0 K são  $\omega_G^{\text{Au}} = 1597 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  e  $\omega_{2D}^{\text{Au}} = 2751 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  respetivamente. O comportamento das FWHM e das áreas integradas em função da temperatura

é análogo ao do grafeno suspenso. É registado o aumento da FWHM de ambas as bandas e, nas áreas integradas, é observado um aumento da área da banda G e uma diminuição da área da banda 2D.

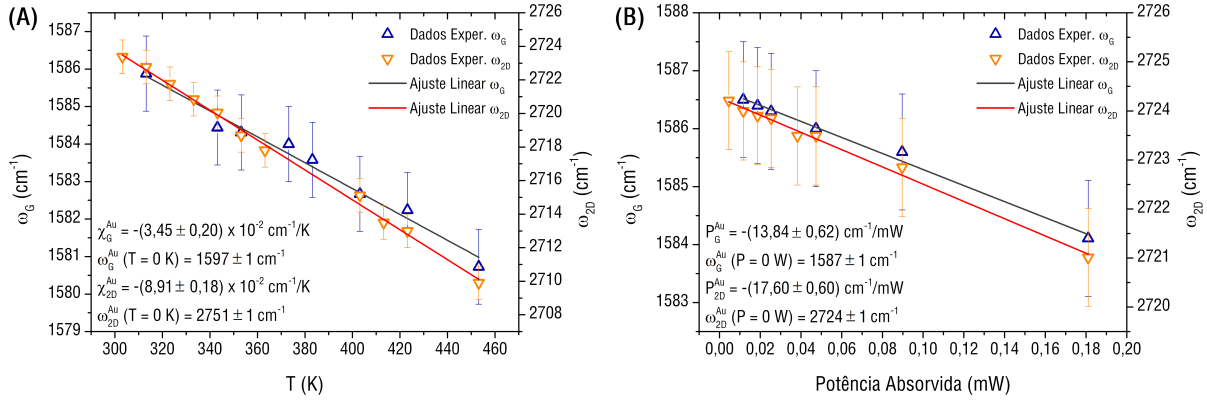


Figura 6.25: Desvio da frequência das bandas G e 2D em função da temperatura **(A)** e da potência absorvida **(B)** do grafeno sobre ouro. Respetivos declives e ordenadas na origem em (A) e (B).

A Figura 6.25(B) mostra a dependência da frequência das bandas G e 2D com a potência absorvida pelo grafeno sobre o ouro. Os coeficientes da potência obtidos para as bandas G e 2D são, respetivamente,  $P_G^{Au} = -(13.84 \pm 0.62) \text{ cm}^{-1} \text{ mW}^{-1}$  e  $P_{2D}^{Au} = -(17.60 \pm 0.60) \text{ cm}^{-1} \text{ mW}^{-1}$ . As frequências das bandas G e 2D extrapoladas para a potência de 0 W são  $\omega_G^{Au} = 1587 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  e  $\omega_{2D}^{Au} = 2724 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  respetivamente. O desvio de Raman das bandas G e 2D com a potência é muito inferior no grafeno sobre o ouro comparativamente ao grafeno suspenso. Esta variação é devida à dissipação térmica por parte do ouro, isto é, a transferência de energia térmica para o substrato resulta numa diminuição da temperatura local do grafeno sobre o ouro.

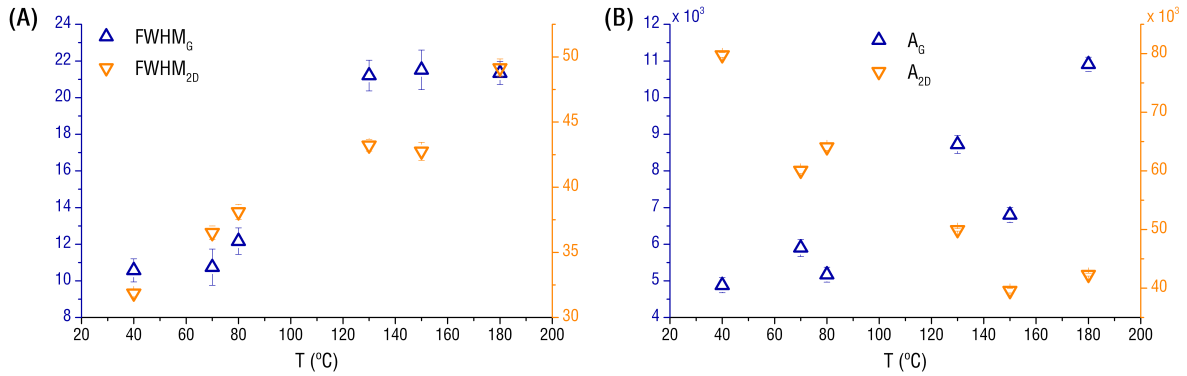


Figura 6.26: **(A)** Larguras a meia altura e **(B)** áreas integradas em função da temperatura das bandas G e 2D do grafeno sobre ouro.

### 6.2.3 Grafeno suportado em SiO<sub>2</sub>/Si

As medições dos espectros de Raman em função da temperatura do grafeno sobre substrato de SiO<sub>2</sub>/Si foram realizadas à potência de 1.1 mW (Figura 6.27). Observa-se na Figura 6.27(A) a presença das bandas associadas a defeitos: D e D + D'.

Os coeficientes da temperatura extraídos para as bandas G e 2D do grafeno sobre SiO<sub>2</sub>/Si (Figura 6.28(A)), são, respetivamente,  $\chi_G^{Si} = -(1.98 \pm 0.10) \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  e  $\chi_{2D}^{Si} = -(2.90 \pm 0.16) \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Também se verifica sobre o substrato de SiO<sub>2</sub>/Si que a sensibilidade da banda 2D com a temperatura é superior à banda G. O valor de  $\chi_G^{Si}$  é da mesma ordem do valor obtido por Calizo *et al.* [12] de grafeno obtido por microexfoliação. As frequências das bandas G e 2D extrapoladas para a temperatura de 0 K são  $\omega_G^{Si} = 1601 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  e  $\omega_{2D}^{Si} = 2741 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  respetivamente. O comportamento das FWHM e das áreas integradas em função da temperatura é análogo ao observado das amostras anteriores. É registado o aumento da FWHM de ambas as bandas e, nas áreas integradas, é observado um aumento da área da banda G e uma diminuição da área da banda 2D.



A quantificação da energia total absorvida pelo grafeno sobre o substrato de SiO<sub>2</sub>/Si foi realizada sabendo que o silício reflete 43% [89] da radiação incidente aos 442 nm (o SiO<sub>2</sub> transmite toda a radiação incidente). A Figura 6.28(B) mostra a dependência da frequência das bandas G e 2D com a potência absorvida pelo grafeno sobre o SiO<sub>2</sub>/Si. Contrariamente ao que foi observado para o grafeno suspenso ou para o grafeno sobre o ouro, não se obtém um comportamento linear com a potência em toda a gama de potências incidentes. Neste caso tem-se um comportamento exponencial onde, até cerca de 0,04 mW, a frequência da banda G e 2D diminui muito mais rapidamente para a mesma variação de potência. Para potências superiores a 0,04 mW a frequência tende a manter-se constante.

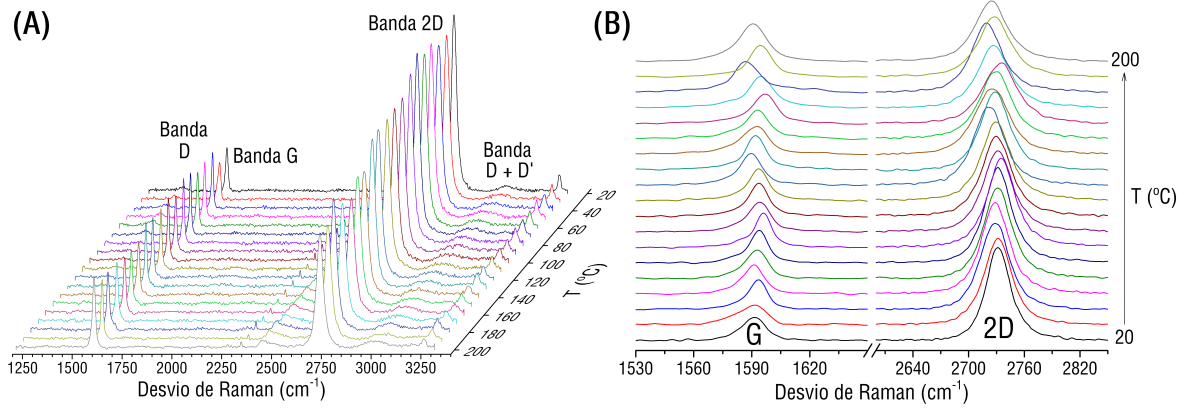


Figura 6.27: (A) Espectros de Raman em função da temperatura do grafeno sobre SiO<sub>2</sub>/Si com a identificação das bandas G e 2D. (B) Ampliação na região espectral das bandas G e 2D de (A).

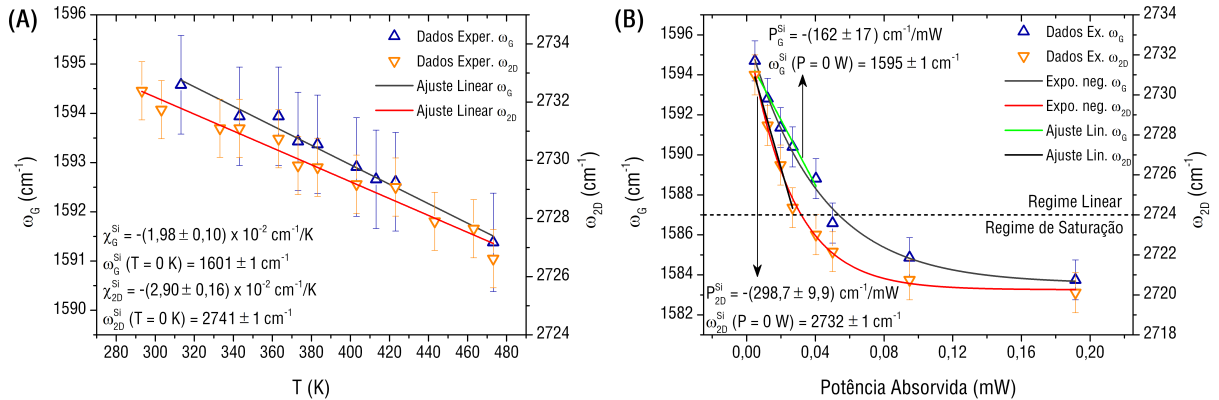


Figura 6.28: Desvio da frequência das bandas G e 2D em função da temperatura (A) e da potência absorvida (B) do grafeno sobre SiO<sub>2</sub>/Si. Respetivos declives e ordenadas na origem em (A) e (B).

Perante o comportamento obtido é possível a distinção entre dois regimes: o regime linear e o regime de saturação. O regime de saturação implica a dissipação de energia térmica por parte do grafeno sobre substrato ao mesmo ritmo que este é aquecido localmente pela potência incidente ou seja, o sistema atinge o equilíbrio térmico. Esta saturação deve-se ao sucessivo aumento do povoamento dos estados de maior energia à medida que se aumenta a potência incidente, ou seja, à medida que a temperatura aumenta. Com o aumento da energia de excitação vamos ter maior quantidade de portadores de carga gerados para níveis de energia cada vez maiores e o efeito de anarmonicidade aumenta. Por sua vez, o regime linear tem os níveis de energia diferenciáveis a potências de excitação mais baixas. Os coeficientes da potência obtidos para as bandas G e 2D no regime linear são, respetivamente,  $P_G^{\text{Si}} = -(162 \pm 17) \text{ cm}^{-1} \text{ mW}^{-1}$  e  $P_{2D}^{\text{Si}} = -(298.7 \pm 9.9) \text{ cm}^{-1} \text{ mW}^{-1}$ . As frequências das bandas G e 2D extrapoladas para a potência de 0 W são  $\omega_G^{\text{Si}} = 1595 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  e  $\omega_{2D}^{\text{Si}} = 2732 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  respetivamente.

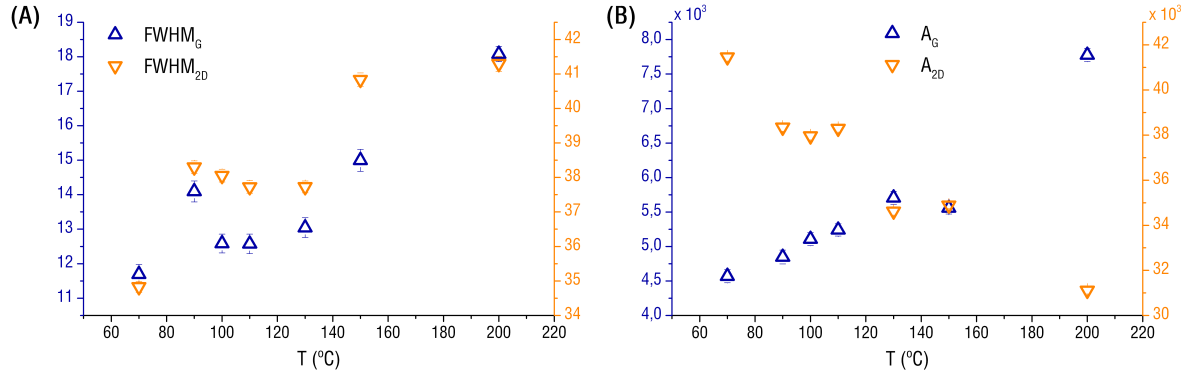


Figura 6.29: (A) Larguras a meia altura e (B) áreas integradas em função da temperatura das bandas G e 2D do grafeno sobre SiO<sub>2</sub>/Si.

### 6.2.4 Grafeno suportado em Quartzo

As medições dos espectros de Raman em função da temperatura do grafeno sobre substrato de quartzo foram realizadas à potência de 1.1 mW (Figura 6.30). Observa-se na Figura 6.30(A) a presença da banda D' que aumenta a sua intensidade com o aumento de temperatura. Remetendo para os processos que estão na origem desta banda, é de esperar que o povoamento térmico aumente a probabilidade da dispersão elástica do par elétron-buraco foto-gerados com estados de defeitos energeticamente mais elevados.

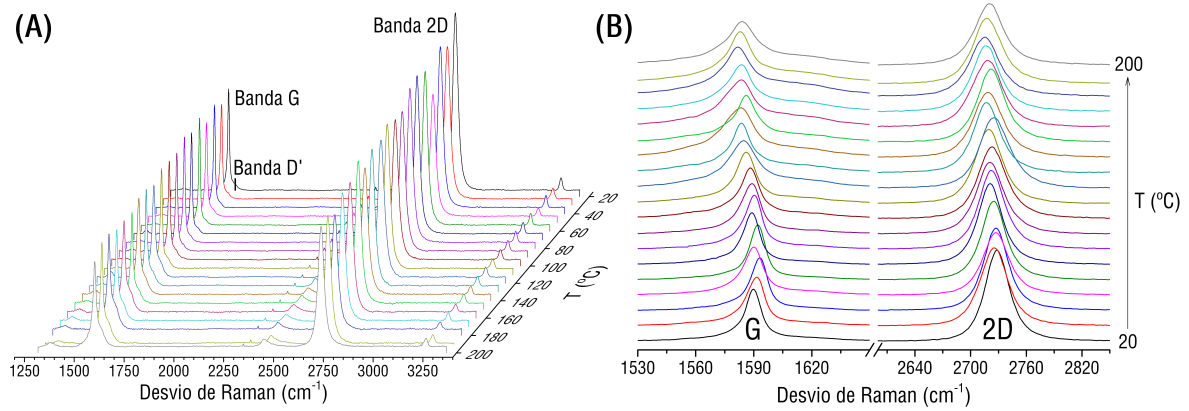


Figura 6.30: (A) Espectros de Raman em função da temperatura do grafeno sobre quartzo com a identificação das bandas G e 2D. (B) Ampliação na região espectral das bandas G e 2D de (A).

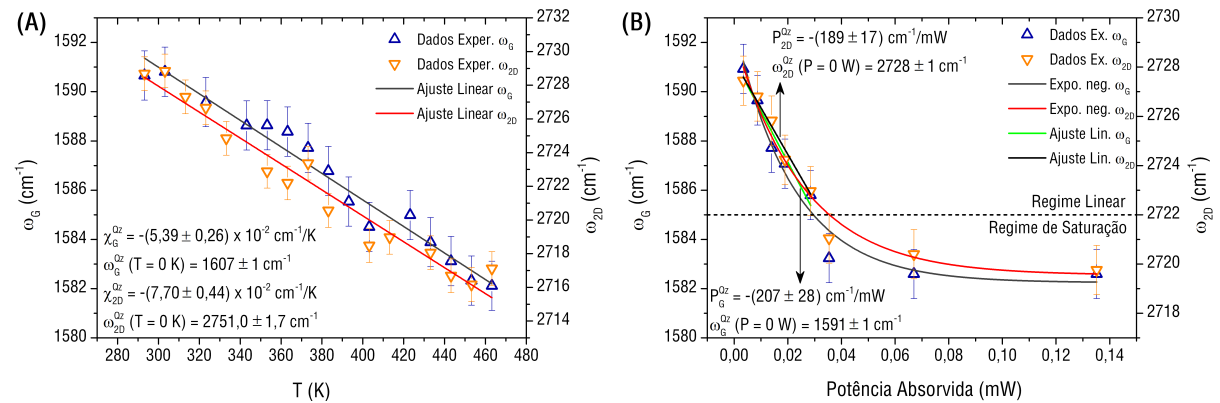


Figura 6.31: Desvio da frequência das bandas G e 2D em função da temperatura (A) e da potência absorvida (B) do grafeno sobre quartzo. Respetivos declives e ordenadas na origem em (A) e (B).

Os coeficientes da temperatura extraídos para as bandas G e 2D do grafeno sobre quartzo (Figura

6.31(A)), são, respetivamente,  $\chi_G^{Qz} = -(5.39 \pm 0.26) \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  e  $\chi_{2D}^{Qz} = -(7.70 \pm 0.44) \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , voltando-se a revelar a maior sensibilidade da banda 2D com a temperatura. As frequências das bandas G e 2D extrapoladas para a temperatura de 0 K são  $\omega_G^{Qz} = 1607 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  e  $\omega_{2D}^{Qz} = 2751.0 \pm 1.7 \text{ cm}^{-1}$  respetivamente. O comportamento das FWHM e das área integradas em função da temperatura é análogo ao observado nos grafenos anteriores. A energia total absorvida pelo grafeno sobre o substrato de quartzo é apenas atribuída ao coeficiente de absorção calculado para o grafeno, pois, o quartzo aos 442 nm transmite  $\sim 100\%$  da radiação incidente [90]. A Figura 6.31(B) demonstra a dependência da frequência das bandas G e 2D com a potência absorvida pelo grafeno sobre o quartzo. É observado comportamento análogo ao do grafeno sobre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Os coeficientes da potência obtidos para as bandas G e 2D no regime linear são, respetivamente,  $P_G^{Qz} = -(207 \pm 28) \text{ cm}^{-1} \text{ mW}^{-1}$  e  $P_{2D}^{Qz} = -(189 \pm 17) \text{ cm}^{-1} \text{ mW}^{-1}$ . As frequências das bandas G e 2D extrapoladas para a potência de 0 W são  $\omega_G^{Qz} = 1591 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  e  $\omega_{2D}^{Qz} = 2728 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  respetivamente.

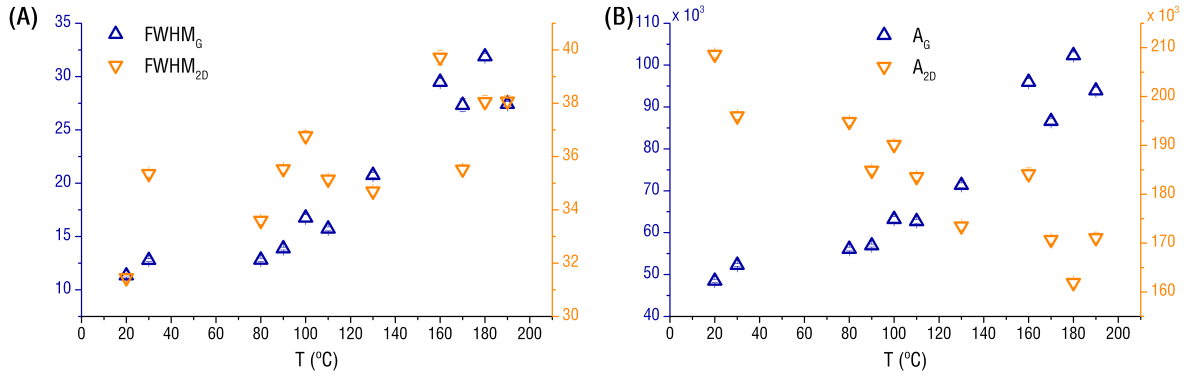


Figura 6.32: (A) Larguras a meia altura e (B) áreas integradas em função da temperatura das bandas G e 2D do grafeno sobre quartzo.

### 6.3 Influência do Substrato no Comportamento Térmico do Grafeno Suportado

A análise dos espectros de Raman dependentes da temperatura do grafeno sobre os substratos de ouro, quartzo e  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  mostram que a localização da banda G se encontra a energias de  $\sim 1586 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1591 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1595 \text{ cm}^{-1}$  respetivamente. Apesar de todas estas amostras serem de monocamada de grafeno, as energias aumentam consoante o substrato em questão comparativamente à energia da banda G para o grafeno suspenso de  $\sim 1583 \text{ cm}^{-1}$ . Visto que a banda G não é dispersiva, este aumento para maiores energias é devido às diferentes forças de acoplamento van-der-Waals aos diferentes substratos [87]. As amostras preparadas por microexfoliação mecânica exibem sempre a banda G a cerca de  $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto que, nas amostras de grafeno preparadas por CVD, a banda G surge a maiores energias em consequência da maior interação entre a camada de grafeno e o substrato [87]. Apenas amostras de grafeno crescidas epitaxialmente alteram a estrutura eletrónica do grafeno e, por conseguinte, as características Raman do seu espectro [87]. O aumento sucessivo para energias mais elevadas da banda G do grafeno sobre os substratos de ouro, quartzo e  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  advém do aumento de interação do substrato com o grafeno CVD. No caso do ouro, os enrugamentos de grafeno contribuem fracamente para o aumento da frequência do modo G tendo em conta o fraco acoplamento entre este e o substrato. Por sua vez, o grafeno sobre quartzo e sobre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  é perfeitamente depositado no substrato, pelo que, no caso do quartzo, a interação com os átomos de silício e de oxigénio é inferior comparativamente ao caso do  $\text{SiO}_2$  devido a estes substratos serem cristalinos e amorfos respetivamente.

Na tabela 6.1 são listados os coeficientes térmicos das bandas G e 2D estimados experimentalmente a excitações de baixa ou moderada potência para cada uma das amostras de grafeno deste trabalho.

Os valores obtidos indicam claramente que o comportamento térmico do grafeno depende da natureza da interface estabelecida com o substrato. Este facto era já esperado tendo em conta as alterações do desvio para maiores frequências de ambas as bandas, observado à temperatura ambiente. É interessante constatar que o menor coeficiente térmico é obtido no substrato amorfo.

Tabela 6.1: Coeficientes de temperatura  $\chi_G$  e  $\chi_{2D}$  para as amostras de grafeno em estudo estimados experimentalmente.

Amostra	Grafeno suspenso	Grafeno sobre Au	Grafeno sobre SiO <sub>2</sub> /Si	Grafeno sobre Qz
$\chi_G (\times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1})$	– 4,43	– 3,45	– 1,98	– 5,39
$\chi_{2D} (\times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1})$	– 8,82	– 8,91	– 2,90	– 7,70

O resultado mais surpreendente diz respeito à diferença de comportamentos com a potência de excitação. No caso do grafeno suspenso e do grafeno sobre o ouro, a dependência é linear em toda a gama de potências utilizada. O mesmo não se verifica para o grafeno suportado em SiO<sub>2</sub>/Si e quartzo, nos quais foi observado um comportamento exponencial em que a frequência das bandas G e 2D diminui abruptamente com a potência absorvida calculada. No pressuposto da ausência de interações de interface, o valor da frequência das bandas revela que, comparativamente ao grafeno suspenso e ao grafeno suportado em ouro, o sistema está a uma temperatura muito superior. Tal significa que a interação de interface com o SiO<sub>2</sub>/Si e quartzo é importante na contabilização da potência absorvida e, por isso, a aproximação feita está subvalorizada nestes casos. Mesmo com a potência de incidência o comportamento descrito anteriormente prevalece.

O efeito do aquecimento nas condições de elevada excitação ótica no comportamento das bandas G e 2D, no grafeno suportado em SiO<sub>2</sub>/Si e quartzo, é distinto do aquecimento por fonte térmica a baixas potências. Dada a estrutura de bandas eletrônicas, o processo de formação de pares elétron-buraco, quer na absorção, quer na desexcitação, é mediado por fonões acústicos. Aumentar a potência conduz a uma densidade de fonões acústicos e óticos muito elevada, resultando num aumento da dispersão pela interface grafeno-substrato que, por conseguinte, aumenta a resistividade térmica.

Até ao momento não foram reportados estudos com a potência que permitissem uma comparação com os resultados experimentais neste trabalho.

## 6.4 Determinação da Condutividade Térmica do Grafeno por Espetroscopia de Raman

De modo a calcular a condutividade térmica, foi utilizada a equação de difusão de energia térmica considerando a condução de energia térmica na camada suspensa de grafeno, na camada de grafeno suportada pelo ouro, assim como entre a camada de grafeno suspensa e suportada pelo substrato (Au) [44, 47]. A condução de energia térmica para o ar circundante foi ignorada devido ao seu contributo desprezável no cálculo do valor final da condutividade térmica do grafeno [47]. O substrato de ouro é assumido ser um dissipador térmico dado que o aquecimento por parte do laser produz um aumento de temperatura negligenciável do filme de ouro [44]. Portanto, o incremento de temperatura medido devido à incidência do feixe laser é causado apenas pela absorção ótica da camada de grafeno sobre o ouro. Para o grafeno suportado, a interação com o substrato reduz o MFP dos fonões do grafeno intrínseco, reduzindo o MFP dos fonões de longo comprimento de onda para valores inferiores ao tamanho do feixe laser [44]. Nesta situação, o transporte difuso no grafeno suportado torna possível obter a distribuição de temperatura ( $T$ ) através da solução da equação de difusão de energia térmica em coordenadas cilíndricas. Tendo em conta a simetria cilíndrica do problema:

$$\kappa \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left[ r \frac{dT_1(r)}{dr} \right] + q(r) = 0 \quad \text{para } r < R, \quad (6.1)$$

onde  $R$  é o raio do furo,  $r$  é a posição radial medida relativamente ao centro do feixe laser, e  $\kappa$  é a condutividade térmica do grafeno suspenso.  $q(r) = (I\alpha/t)\exp(-2r^2/D^2)$  é o fluxo energia térmica por unidade de volume devido à excitação laser, onde  $I$  é a intensidade do laser,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção do grafeno ( $3.1 \pm 0.8\%$ ),  $t$  é a espessura do grafeno (0.335 nm) e  $D$  é o diâmetro do *spot* do laser que é dado pela equação 5.1 (0.6  $\mu\text{m}$ ). Fora do furo onde o grafeno está suportado pelo substrato de ouro, aplica-se a seguinte equação:

$$\kappa_s \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left[ r \frac{dT_2(r)}{dr} \right] - \frac{\sigma_i}{t} (T_2(r) - T_a) = 0 \quad \text{para } r \geq R, \quad (6.2)$$

onde  $\kappa_s$  é a condutividade térmica do grafeno sobre o substrato de ouro,  $T_a$  é a temperatura ambiente (300 K), e  $\sigma_i$  é a condutância térmica de interface entre o grafeno e a parte de suporte de ouro ( $28 \pm$



16 MW m<sup>-2</sup>K<sup>-1</sup> [44]). As soluções gerais das equações 6.1 e 6.2 são

$$T_1(r) = c_1 + c_2 \ln(r) + c_3 Ei \left( \frac{-2r^2}{r_0^2} \right) \quad \text{para } r < R, \quad (6.3)$$

$$T_2(\psi) = c_4 I_0(\psi) + c_5 K_0(\psi) + T_a \quad \text{para } r \geq R, \quad (6.4)$$

onde  $c_i$ 's são constantes arbitrárias,  $Ei(x)$  é o integral exponencial,  $I_0(x)$  e  $K_0(x)$  são as funções de Bessel modificadas de ordem zero de primeira e segunda espécie respetivamente [47],  $r_0 = 0.3 \mu\text{m}$  é o raio do *spot* do laser, que é metade do diâmetro calculado segundo a equação 5.1, e  $\psi = r(\sigma_i/(\kappa_s t))^{(1/2)}$ . Para uma solução convergente  $c_4 = 0$ . As condições de fronteira são

$$T_2(r \rightarrow \infty) = T_a \quad (6.5)$$

$$T_1(R) = T_2(\psi)|_{r=R} \quad (6.6)$$

$$-\kappa \frac{dT_1(r)}{dr} \Big|_{r=R} = -\kappa_s \frac{dT_2(\psi)}{dr} \Big|_{r=R} \quad (6.7)$$

$$\int \left\{ \int \left[ \kappa \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{dT_1(r)}{dr} \right) + q(r) \right] dr \right\} dr \Big|_{r=R} = 0 \quad (6.8)$$

$$-2\pi R t \kappa_s \frac{dT_2(\psi)}{dr} \Big|_{r=R} = Q \quad (6.9)$$

onde  $Q$  é a potência total absorvida. Os coeficientes  $c_i$ 's das equações 6.3 e 6.4 são determinados das condições de fronteira. A temperatura medida dentro do *spot* ( $T_m$ ) do laser pode ser aproximada como

$$T_m \approx \frac{\int_0^{r_0} T_1(r) q(r) dr}{\int_0^{r_0} q(r) r dr}. \quad (6.10)$$

Através das expressões obtidas de  $T_m$  juntamente com as condições de fronteira é possível determinar a condutividade térmica  $\kappa$ . A condutividade térmica do grafeno sobre o ouro ( $\kappa_s$ ) foi determinada através do formalismo desenvolvido por Balandin *et al.* [11]. Neste formalismo  $\kappa_s$  é dado por

$$\kappa_s = \chi_G \left[ \frac{1}{2\pi t} \right] \left[ \frac{\delta\omega}{\delta P} \right]^{-1}, \quad (6.11)$$

onde  $\chi_G$  é o coeficiente de temperatura da banda G,  $t$  é a espessura da camada de grafeno, e  $\delta\omega/\delta P$  é o desvio da posição do máximo da banda G em função da potência, no qual é contabilizada a potência incidente absorvida pelo grafeno assim como a contribuição da absorção devida à potência proveniente da reflexão por parte do ouro. O uso do coeficiente térmico da banda G e não da banda 2D surge das diferentes simetrias inerentes à sua manifestação espectral. A análise por microscopia de varrimento térmico permitiu concluir que a camada de grafeno se encontrava enrugada sobre o ouro e, portanto, vamos ter que este não está totalmente acoplado ao substrato como o caso das amostras de grafeno sobre SiO<sub>2</sub>/Si e quartzo. Perante esta situação, e tendo em consideração o regime totalmente linear da variação da frequência da banda G em função da potência absorvida é possível calcular  $\kappa_s$ . A partir dos declives dos gráficos do desvio da banda G em função da temperatura (Figura 6.25(B)) e da potência absorvida (Figura 6.25(A)), é possível obter  $\kappa_s$  usando a equação 6.11. O valor da condutividade térmica do ouro à temperatura ambiente resultante foi  $\sim 1200 \pm 280 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , que é comparável (dentro do erro experimental) ao valor obtido por Cai *et al.* [44] para grafeno CVD sobre ouro. Contudo  $\kappa_s$  é maior que o valor reportado para o grafeno sobre ouro [44] e para o grafeno sobre substrato de SiO<sub>2</sub>/Si [55] devido ao facto da deposição do grafeno não ser totalmente acoplada ao substrato por forças van der Waals [11, 87]. Com  $\kappa_s$  torna-se possível calcular  $\kappa$ , tendo sido obtido  $\sim 3500 \pm 675 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  para a temperatura de 310 K. O valor determinado está dentro do intervalo de valores reportados de  $\sim 1500 - 5500 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [11, 44, 47], sendo semelhantes aos valores dos nanotubos de carbono de parede única e multipla, e superior à HOPG no plano basal e do diamante natural, que é o melhor condutor térmico em volume [11].

# Capítulo 7

## Conclusões

O objetivo principal desta dissertação era estudar as propriedades térmicas do grafeno suspenso e sobre os substratos de ouro,  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  e quartzo através da técnica de termometria optotérmica de Raman e da microscopia de varrimento térmico.

A análise por microscopia de varrimento térmico permitiu um estudo simultâneo da topografia e do contraste de condutividade térmica das três amostras de grafeno. Observou-se boa cobertura do grafeno em todas as amostras e, no que diz respeito ao contraste de condutividade térmica, observaram-se áreas de maior contraste na amostra de grafeno suspenso, indicando maior condutividade térmica da zona suspensa comparativamente às zonas suportadas. Nas amostras do grafeno sobre os substratos o “efeito negativo” no contraste de condutividade térmica, impediu a análise adequada sobre a condutividade térmica em toda a zona analisada. Contudo, com esta técnica foi possível aceder a informações de deformações do substrato de ouro, bem como enrugamentos do grafeno sobre este.

Os valores obtidos para condutividade térmica do grafeno suspenso estão em concordância com o reportado na literatura até ao momento de realização deste trabalho, tendo sido obtido  $\sim 3500 \pm 650 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  a 310 K para o grafeno suspenso, e  $\sim 1200 \pm 280 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  a 300 K para o grafeno sobre substrato de ouro.

Foi verificado um comportamento não linear da frequência das bandas G e 2D em função da potência para o grafeno suportado pelos substratos de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  e quartzo. A condutividade térmica do grafeno sobre os substratos de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  e quartzo merece uma descrição mais detalhada devido ao comportamento do desvio da frequência das bandas G e 2D em função da potência. O comportamento exponencial registado não é ajustável usando o formalismo de Balandin *et al.*. Esta técnica, que se baseia no desvio da banda G (ou 2D) para menores frequências, implica um comportamento linear em função da potência em que é esperado que o aquecimento local fosse independente da fonte responsável pelo aquecimento. Este comportamento, está presente nas amostras de grafeno suspenso e de grafeno com um acoplamento fraco ao substrato, como é o caso do grafeno com enrugamentos sobre o ouro. Os resultados experimentais indicam que no caso do grafeno suportado em substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  e quartzo a potência absorvida não pode ser quantificada considerando que o substrato atua apenas como espelho, visto que as forças interatômicas da interface, bem como a dispersão dos fonões desempenham um papel importante no comportamento térmico. Portanto, para uma quantificação correta da condutividade térmica do grafeno sobre substratos é necessário contabilizar o efeito da interface no aquecimento local.

Para um estudo mais exaustivo das propriedades térmicas do grafeno, mais precisamente da condutividade térmica, é sugerido como trabalho futuro estudos do grafeno em maior número de substratos, analisar a influência de diferentes combinações de geometrias, substratos e efeitos de interface no grafeno suspenso e suportado, verificar a existência ou não de histerese térmica a partir de ciclos de aquecimento e arrefecimento, e estudo da deterioração do grafeno dependente da temperatura através da análise das bandas representativas de defeitos no espectro de Raman do grafeno.

# Bibliografia

- [1] A. K. Geim, P. Kim, “Carbon Wonderland”, *Scientific American*, 298(4) : 90 – 97, 2008.
- [2] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, “The electronic properties of graphene”, *Rev. Mod. Phys.*, 81(1) : 109 – 162, 2009.
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, *et al.*, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”, *Science*, 306(5696) : 666 – 669, 2004.
- [4] A. K. Geim, K. S. Novoselov, “The rise of graphene”, *Nat. Mater.*, 6(3) : 183 – 191, 2007.
- [5] Class for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences, “Graphene - Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010”, *R. Swedish Acad. Sci.*, 2010.
- [6] P. Wallace, “The Band Theory of Graphite”, *Phys. Rev.*, 71(9) : 622 – 634, 1947.
- [7] A. A. Balandin, “Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials”, *Nat. Mater.*, 10(8) : 569 – 581, 2011.
- [8] D. L. Nika, A. A. Balandin, “Two-dimensional phonon transport in graphene”, *J. Phys.: Condens. Matter*, 24(23) : 233203, 2012.
- [9] M. M. Sadeghi, M. T. Pettes, L. Shi, “Thermal transport in graphene”, *Solid State Commun.*, 152(15) : 1321 – 1330, 2012.
- [10] E. Pop, V. Varshney, A. K. Roy, “Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications”, *MRS Bulletin*, 37(12) : 1273 – 1281, 2012.
- [11] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. Lau, “Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene”, *Nano Lett.*, 8(3) : 902 – 907, 2008.
- [12] I. Calizo, A. A. Balandin, W. Bao, F. Miao, C. N. Lau, “Temperature Dependence of the Raman Spectra of Graphene and Graphene Multilayers”, *Nano Lett.*, 7(9) : 2645 – 2649, 2007.
- [13] A. C. Ferrari, D. M. Basko, “Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene”, *Nat. Nanotech.*, 8(4) : 235 – 246, 2013.
- [14] A. Fasolino, J. Los, M. I. Katsnelson, “Intrinsic ripples in graphene”, *Nat. Mater.*, 6(11) : 858 – 861, 2007.
- [15] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, S. Roth, “The structure of suspended graphene sheets”, *Nature*, 446(7131) : 60 – 63, 2007.
- [16] R. Kundu, “Tight binding parameters for graphene”, *arXiv:0907.4264v1 [cond-mat.mtrl-sci]*, 1 – 8, 2009.
- [17] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, London: Imperial College Press, 1998.
- [18] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. L. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, “Two-Dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene”, *Nature*, 438(7065) : 197 – 200, 2005.
- [19] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim, “Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene”, *Science*, 320(5881) : 1308, 2008.
- [20] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, “Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene”, *Science*, 321(5887) : 385 – 388, 2008.
- [21] J. H. Warner, F. Schäffel, M. H. Rummeli, A. Bachmatiuk, *Graphene: Fundamentals and Emergent Applications*, Elsevier, 2013.
- [22] Y. Xu, W. Duan, *Nanoscale Energy Transport and Harvesting: A Computational Study*, edited by G. Zhang, Pan Stanford Publishing, 2014.

- [23] D. Nika, E. Pokatilov, A. Askerov, A. A. Balandin, “Phonon thermal conduction in graphene: Role of Umklapp and edge roughness scattering”, *Phys. Rev. B*, 79(15) : 155413, 2009.
- [24] Z.-Y. Ong, E. Pop, “Effect of substrate modes on thermal transport in supported graphene”, *Phys. Rev. B*, 84(7) : 075471, 2011.
- [25] N. Yang, X. Ni, J.-W. Jiang, B. Li, “How does folding modulate thermal conductivity of graphene?”, *Appl. Phys. Lett.*, 100(9) : 093107, 2012.
- [26] Y. Xu, X. Chen, B.-L. Gu, W. Duan, “Intrinsic anisotropy of thermal conductance in graphene nanoribbons”, *Appl. Phys. Lett.*, 95(23) : 233116, 2009.
- [27] Y. Xu, X. Chen, J.-S. Wang, B.-L. Gu, W. Duan, “Thermal transport in graphene junctions and quantum dots”, *Phys. Rev. B*, 81(19) : 195425, 2010.
- [28] J.-W. Jiang, B.-S. Wang, J.-S. Wang, “First principle study of the thermal conductance in graphene nanoribbon with vacancy and substitutional silicon defects”, *Appl. Phys. Lett.*, 98(11) : 113114, 2011.
- [29] Y. Lu, J. Guo, “Thermal transport in grain boundary of graphene by non-equilibrium Greens function approach”, *Appl. Phys. Lett.*, 101(4) : 043112, 2012.
- [30] A. Y. Serov, Z.-Y. Ong, E. Pop, “Effect of grain boundaries on thermal transport in graphene”, *Appl. Phys. Lett.*, 102(3) : 033104, 2013.
- [31] K. Saito, J. Nakamura, A. Natori, “Ballistic thermal conductance of a graphene sheet”, *Phys. Rev. B*, 76(11) : 115409, 2007.
- [32] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
- [33] Y. Xu, J.-S. Wang, W. Duan, B.-L. Gu, B. Li, “Nonequilibrium Green’s function method for phonon-phonon interactions and ballistic-diffusive thermal transport”, *Phys. Rev. B*, 78(22) : 224303, 2008.
- [34] L. G. C. Rego, G. Kirczenow, “Quantized Thermal Conductance of Dielectric Quantum Wires”, *Phys. Rev. Lett.*, 81(1) : 232 – 235, 1998.
- [35] K. Schwab, E. Henriksen, J. Worlock, M. Roukes, “Measurement of the quantum of thermal conductance”, *Nature*, 404(6781) : 974 – 977, 2000.
- [36] M.-H. Bae, Z. Li, Z. Aksamija, P. N. Martin, F. Xiong, Z.-Y. Ong, I. Knezevic, E. Pop, “Ballistic to diffusive crossover of heat flow in graphene ribbons”, *Nat. Commun.*, 4(1734), 2013.
- [37] E. Watanabe, S. Yamaguchi, J. Nakamura, A. Natori, “Ballistic thermal conductance of electrons in graphene ribbons”, *Phys. Rev. B*, 80(8) : 085404, 2009.
- [38] K. C. Fong, E. E. Wollman, H. Ravi, W. Chen, A. A. Clerk, M. Shaw, H. Leduc, K. Schwab, “Measurement of the Electronic Thermal Conductance Channels and Heat Capacity of Graphene at Low Temperature”, *Phys. Rev. X*, 3(4) : 041008, 2013.
- [39] S. Yigen, V. Tayari, J. O. Island, J. M. Porter, A. R. Champagne, “Electronic thermal conductivity measurements in intrinsic graphene”, *Phys. Rev. B*, 87(24) : 241411, 2013.
- [40] S. Yigen, A. R. Champagne, “Wiedemann-Franz Relation and Thermal-Transistor Effect in Suspended Graphene”, *Nano Lett.*, 14(1) : 289 – 293, 2014.
- [41] D. G. Cahill, K. Goodson, A. Majumdar, “Thermometry and Thermal Transport in Micro/Nanoscale Solid-State Devices and Structures”, *J. Heat Transf.*, 124(2) : 223 – 241, 2002.
- [42] C. D. S. Brites, P. P. Lima, N. J. O. Silva, A. Millan, V. S. Amaral, F. Palacio, L. D. Carlos, “Thermometry at the nanoscale”, *Nanoscale*, 4(16) : 4799 – 4829, 2012.
- [43] S. Ghosh, D. L. Nika, E. P. Pokatilov, A. A. Balandin, “Heat conduction in graphene: experimental study and theoretical interpretation”, *New J. Phys.*, 11(9) : 095012, 2009.
- [44] W. Cai, A. L. Moore, Y. Zhu, X. Li, S. Chen, L. Shi, R. S. Ruoff, “Thermal Transport in Suspended and Supported Monolayer Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition”, *Nano Lett.*, 10(5) : 1645 – 1651, 2010.
- [45] S. Ghosh, I. Calizo, D. Teweldebrhan, E. P. Pokatilov, D. L. Nika, A. A. Balandin, W. Bao, F. Miao, C. N. Lau, “Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits”, *Appl. Phys. Lett.*, 92(15) : 151911, 2008.

- [46] S. Ghosh, W. Bao, D. L. Nika, S. Subrina, E. P. Pokatilov, C. N. Lau, A. A. Balandin, “Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene”, *Nat. Mater.*, 9(7) : 555 – 558, 2010.
- [47] J.-U. Lee, D. Yoon, H. Kim, S. W. Lee, H. Cheong, “Thermal conductivity of suspended pristine graphene measured by Raman spectroscopy”, *Phys. Rev. B*, 83(8) : 081419, 2011.
- [48] S. Chen, A. L. Moore, W. Cai, J. W. Suk, J. An, C. Mishra, C. Amos, C. W. Magnuson, J. Kang, L. Shi, R. S. Ruoff, “Raman Measurements of Thermal Transport in Suspended Monolayer Graphene of Variable Sizes in Vacuum and Gaseous Environments”, *ACS Nano*, 5(1) : 321 – 328, 2011.
- [49] S. Chen, Q. Wu, C. Mishra, J. Kang, H. Zhang, K. Cho, W. Cai, A. A. Balandin, R. S. Ruoff, “Thermal conductivity of isotopically modified graphene”, *Nat. Mater.*, 11(3) : 203 – 207, 2012.
- [50] S. Chen, Q. Li, Q. Zhang, Y. Qu, H. Ji, R. S. Ruoff, W. Cai, “Thermal conductivity measurements of suspended graphene with and without wrinkles by micro-Raman mapping”, *Nanotechnology*, 23(36) : 365701, 2012.
- [51] C. Faugeras, B. Faugeras, M. Orlita, M. Potemski, R. R. Nair, A. K. Geim, “Thermal Conductivity of Graphene in Corbino Membrane Geometry”, *ACS Nano*, 4(4) : 1889 – 1892, 2010.
- [52] I. Vlassiuk, S. Smirnov, I. Ivanov, P. F. Fulvio, S. Dai, H. Meyer, M. Chi, D. Hensley, P. Datskos, N. V. Lavrik, “Electrical and thermal conductivity of low temperature CVD graphene: the effect of disorder”, *Nanotechnology*, 22(27) : 275716, 2011.
- [53] Y. K. Koh, M.-H. Bae, D. G. Cahill, E. Pop, “Heat Conduction across Monolayer and Few-Layer Graphenes”, *Nano Lett.*, 10(11) : 4363 – 4368, 2010.
- [54] Z. Chen, W. Jang, W. Bao, C. N. Lau, C. Dames, “Thermal contact resistance between graphene and silicon dioxide”, *Appl. Phys. Lett.*, 95(16) : 161910, 2009.
- [55] J. H. Seol, I. Jo, A. L. Moore, L. Lindsay, Z. H. Aitken, M. T. Pettes, X. Li, Z. Yao, R. Huang, D. Broido, N. Mingo, R. S. Ruoff, L. Shi, “Two-Dimensional Phonon Transport in Supported Graphene”, *Science*, 328(5975) : 213 – 216, 2010.
- [56] W. Jang, Z. Chen, W. Bao, C. N. Lau, C. Dames, “Thickness-Dependent Thermal Conductivity of Encased Graphene and Ultrathin Graphite”, *Nano Lett.*, 10(10) : 3909 – 3913, 2010.
- [57] J. H. Seol, I. Jo, Z. Yao, A. L. Moore, L. Shi, “Thermal Conductivity Measurement of Graphene Exfoliated on Silicon Dioxide”, *J. Heat Transf.*, 133(2) : 022403, 2010.
- [58] Z. Wang, R. Xie, C. T. Bui, D. Liu, X. Ni, B. Li, J. T. L. Thong, “Thermal Transport in Suspended and Supported Few-Layer Graphene”, *Nano Lett.*, 11(1) : 113 – 118, 2011.
- [59] V. E. Dorgan, A. Behnam, H. J. Conley, K. I. Bolotin, E. Pop, “High-Field Electrical and Thermal Transport in Suspended Graphene”, *Nano Lett.*, 13(10) : 4581 – 4586, 2013.
- [60] M. E. Pumarol, M. C. Rosamond, P. Tovee, M. C. Petty, D. A. Zeze, V. Falko, O. V. Kolosov, “Direct Nanoscale Imaging of Ballistic and Diffusive Thermal Transport in Graphene Nanostructures”, *Nano Lett.*, 12(6) : 2906 – 2911, 2012.
- [61] F. Menges, H. Riel, A. Stemmer, C. Dimitrakopoulos, B. Gotsmann, “Thermal Transport into Graphene through Nanoscopic Contacts”, *Phys. Rev. Lett.*, 111(20) : 205901, 2013.
- [62] L. Yang, J. Deslippe, C.-H. Park, M. L. Cohen, S. G. Louie, “Excitonic Effects on the Optical Response of Graphene and Bilayer Graphene”, *Phys. Rev. Lett.*, 103(18) : 186802, 2009.
- [63] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, B. H. Hong, “Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes”, *Nature*, 457(7230) : 706 – 710, 2009.
- [64] V. G. Kravets, A. N. Grigorenko, R. R. Nair, P. Blake, S. Anissimova, K. S. Novoselov, A. K. Geim, “Spectroscopic ellipsometry of graphene and an exciton-shifted van Hove peak in absorption”, *Phys. Rev. B*, 81(15) : 155413, 2010.
- [65] K. F. Mak, J. Shan, T. F. Heinz, “Seeing Many-Body Effects in Single- and Few-Layer Graphene: Observation of Two-Dimensional Saddle-Point Excitons”, *Phys. Rev. Lett.*, 106(4) : 046401, 2011.
- [66] Y. Xu, Z. Li, W. Duan, “Thermal and Thermoelectric Properties of Graphene”, *Small*, 10(11) : 2182 – 2199, 2014.

- [67] C. Y. Ho, R. W. Powell, P. E. Liley, “Thermal Conductivity of the Elements”, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1(2) : 279 – 421, 1972.
- [68] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P. L. McEuen, “Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes”, *Phys. Rev. Lett.*, 87(21) : 215502, 2001.
- [69] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, H. Dai, “Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature”, *Nano Lett.*, 6(1) : 96 – 100, 2006.
- [70] D. L. Nika, A. S. Askerov, A. A. Balandin, “Anomalous Size Dependence of the Thermal Conductivity of Graphene Ribbons”, *Nano Lett.*, 12(6) : 3238 – 3244, 2012.
- [71] N. Mingo, D. A. Broido, “Carbon Nanotube Ballistic Thermal Conductance and Its Limits”, *Phys. Rev. Lett.*, 95(9) : 096105, 2005.
- [72] C. Jeong, S. Datta, M. Lundstrom, “Full dispersion versus Debye model evaluation of lattice thermal conductivity with a Landauer approach”, *J. Appl. Phys.*, 109(7) : 073718, 2011.
- [73] X. Li, K. Maute, M. L. Dunn, R. Yang, “Strain effects on the thermal conductivity of nanostructures”, *Phys. Rev. B*, 81(24) : 245318, 2010.
- [74] H. Zhu, Y. Xu, B.-L. Gu, W. Duan, “Robust linear dependence of thermal conductance on radial strain in carbon nanotubes”, *New J. Phys.*, 14(1) : 013053, 2012.
- [75] X. Chen, Y. Xu, X. Zou, B.-L. Gu, W. Duan, “Interfacial thermal conductance of partially unzipped carbon nanotubes: Linear scaling and exponential decay”, *Phys. Rev. B*, 87(15) : 155438, 2013.
- [76] J. Hu, S. Schiffl, A. Vallabhaneni, X. Ruan, Y. P. Chen, “Tuning the thermal conductivity of graphene nanoribbons by edge passivation and isotope engineering: A molecular dynamics study”, *Appl. Phys. Lett.*, 97(13) : 133107, 2010.
- [77] L. Lindsay, D. Broido, T. Reinecke, “Phonon-isotope scattering and thermal conductivity in materials with a large isotope effect: A first-principles study”, *Phys. Rev. B*, 88(14) : 144306, 2013.
- [78] A. Ferrari, J. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. Novoselov, S. Roth, A. Geim, “Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers”, *Phys. Rev. Lett.*, 97(18) : 187401, 2006.
- [79] L. Malard, M. Pimenta, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, “Raman spectroscopy in graphene”, *Phys. Rep.*, 473(5 – 6) : 51 – 87, 2009.
- [80] H. Huang, Y. Xu, X. Zou, J. Wu, W. Duan, “Tuning thermal conduction via extended defects in graphene”, *Phys. Rev. B*, 87(20) : 205415, 2013.
- [81] D. J. Late, U. Maitra, L. S. Panchakarla, U. V. Waghmare, C. N. R. Rao, “Temperature effects on the Raman spectra of graphenes: dependence on the number of layers and doping”, *J. Phys.: Condens. Matter*, 23(5) : 055303, 2011.
- [82] D. Yoon, Y.-W. Son, H. Cheong, “Negative Thermal Expansion Coefficient of Graphene Measured by Raman Spectroscopy”, *Nano Lett.*, 11(8) : 3227 – 3231, 2011.
- [83] P. Tovee, M. Pumarol, D. Zeze, K. Kjoller, O. Kolosov, “Nanoscale spatial resolution probes for scanning thermal microscopy of solid state materials”, *J. Appl. Phys.*, 112(11) : 114317, 2012.
- [84] G. Wielgoszewski, T. Gotszalk, *Scanning Thermal Microscopy (SThM): How to Map Temperature and Thermal Properties at the Nanoscale*, Adv. Imag. Elect. Phys., Elsevier, 190 : 177 – 221, 2015.
- [85] Park Systems Corp., “Scanning Thermal Microscopy (SThM): High Spatial and Thermal Resolution Microscopy by the XE-series Innovations”, 1 : 127 – 129, 2010.
- [86] GRAPHENE, <http://www.graphenea.com/collections/buy-graphene-films> [2016, 3 Nov].
- [87] Y. ying Wang, Z. hua Ni, T. Yu, Z. X. Shen, H. min Wang, Y. hong Wu, W. Chen, A. T. Shen Wee, “Raman Studies of Monolayer Graphene: The Substrate Effect”, *J. Phys. Chem. C*, 112(29) : 10637 – 10640, 2008.
- [88] Refletividade do ouro, <https://www.layertec.de/en/capabilities/coatings/metallic> [2016, 7 Nov]
- [89] Refletividade do silício, <http://www.shimadzu.com/an/industry/electronicselectronic/chem0601010.htm> [2016, 7 Nov]
- [90] Refletividade do quartzo, <https://www.newport.com/n/optical-materials> [2016, 7 Nov]